SÉRIE A, N° 3961
N° D'ORDRE:
4812

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Avenir VASSILIEV

PREMIÈRE THÈSE

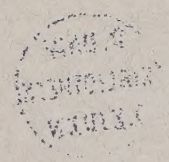
Ferrospinelles comprenant l'ion Li^+ et contribution à l'étude de leurs propriétés magnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 29 octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM.	GRIVET	Président
	AIGRAIN	Examinateurs
	FRIEDEL	Examinateurs
	L. NEEL	Invité



SÉRIE A, N° 3961
N° D'ORDRE:
4812

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Avenir VASSILIEV

PREMIÈRE THÈSE

Ferrospinelles comprenant l'ion Li^+ et contribution à l'étude de leurs propriétés magnétiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenues le 29 octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. GRIVET — Président

AIGRAIN, FRIEDEL — Examinateurs

L. NÉEL — Invité

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
WURICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT		Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des Solides (Ors)
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radioéléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER		Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCHOY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET		Mécanique des Fluides
CORABOEUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE		Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

REMERCIEMENTS

Que tous ceux qui m'ont porté toute aide ou assistance me permettent de leur dédier ce travail en témoignage de ma profonde gratitude. Que cette contribution puisse fournir des éléments à d'autres chercheurs de même qu'elle a bénéficié des travaux d'auteurs cités dans l'exposé.

Je tiens à présenter à Monsieur le Professeur L. Néel, Membre de l'Institut, le témoignage de ma profonde gratitude.

A M. le Professeur Aigrain je tiens à manifester ma vive reconnaissance pour ses conseils et encouragements.

A M. le Professeur Grivet et à M. le Professeur Friedel je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance.

Je présente à M. le Professeur Guigner, à M. le Professeur Michel et à Monsieur Combrisson du C. E. A. l'expression de tous mes remerciements.

Je présente à Monsieur A. Danzin, Directeur du Groupement Composants de la CSF, mes plus vifs remerciements pour ses encouragements, pour les possibilités qu'il m'a offertes et pour les moyens mis à ma disposition en vue de ce travail.

J'adresse au Docteur Saxe du Signal Corps mes remerciements les plus vifs, pour les encouragements et pour l'aide qu'il apporte à la Recherche Scientifique en général et qu'il a apporté à ce travail en particulier.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à la Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil, à la Compagnie Française Thomson-Houston et au Signal Corps (European Research Center), pour l'intérêt porté aux travaux de Recherches dont ce travail fait partie.

J'exprime mes chaleureux remerciements à M. le Professeur Pauthenet et à Monsieur Bertaut, Directeur de Recherches, ainsi qu'à Monsieur Aléonard, de l'Université de Grenoble.

J'adresse enfin aux chercheurs et collaborateurs de notre laboratoire mes plus amicaux remerciements - particulièrement à Jean Nicolas et Mieczislaw Hildebrandt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0033

PLAN GÉNÉRAL

Des éléments généraux sont exposés dans un bref rappel historique afin de situer l'objet du présent travail.

Le chapitre suivant, résumé de l'étude bibliographique effectuée sur les ferrites comprenant l'ion Li^+, précise les éléments connus, (voir tableau VI), et permet de poser les problèmes.

Le troisième chapitre, constitué par l'exposé consacré au travail effectué, comprend cinq paragraphes :

- Dans le premier, se trouvent rassemblées les conditions physico-chimiques définissant la préparation des corps étudiés :

$$Li_2O\ 5\ (1\text{-}x)\ Fe_2O_3\ ;\ \frac{1}{4}\ (1\text{-}x)\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3),\ x\ (y\ ZnO\ y'\ Fe_2O_3)$$

et :

$$(1\text{-}x)\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3),\ x\ (Li_2O\ 5\ Al_2O_3)$$

- Dans le second paragraphe sont exposés les résultats des mesures des mailles des réseaux cristallins effectuées aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer.

- Le troisième paragraphe donne les résultats de l'étude de la dilatation des corps en question, qui a permis la mise en évidence des anomalies de dilatation correspondant à des points de Curie et aux températures de transformation ordre-désordre.

- Le quatrième paragraphe est consacré à la mesure des moments magnétiques en fonction de la température T et à la détermination des points de Curie ϑ_c.

- La cinquième partie est consacrée à la mesure du facteur gyromagnétique efficace g_{eff}.

Les résultats sont discutés dans le dernier chapitre et la conclusion en donne un résumé général.

En annexe se trouve une bibliographie où les références sont classées suivant les divers sujets traités.

SOMMAIRE

Il a paru utile de rappeler des éléments généraux afin de faciliter la lecture de l'ouvrage.

L'étude bibliographique permet ensuite de faire le point sur les connaissances déjà acquises sur le sujet. Elle sera utile pour la discussion et montrera les lacunes ainsi que les discordances justifiant certains détails de travaux entrepris.

Les précisions sur le mode préparatoire ont paru être très utiles en vue de bien définir les matériaux et afin de permettre à tout chercheur désireux, soit de continuer les travaux, soit de les vérifier, de bien voir dans quelles conditions ils ont été élaborés.

L'étude vise surtout les propriétés magnétiques. Cependant, celles-ci dépendent à la fois de la structure cristalline et de la composition chimique. C'est pour cela que l'étude de la structure cristalline n'est pas écartée et que la composition chimique est bien précisée.

La dilatation thermique, dont l'étude est très délicate, peut donner des renseignements sur la magnétostriction isotrope d'échange, sur les transformations ordre-désordre, etc.

Les études des moments magnétiques et des rapports gyromagnétiques efficaces donnent des éléments essentiels pour la connaissance des grandeurs physiques et, moyennant l'application de la théorie de L. Néel, pour la détermination de la répartition des ions dans les sites cristallographiques du réseau spinelle. D'autres éléments complémentaires en résultent.

La discussion générale est consacrée à l'examen approfondi des résultats essentiels et au calcul de certains paramètres physiques.

CHAPITRE I

RAPPEL HISTORIQUE

Depuis les premiers travaux d'avant garde, dont ceux de S. Hilpert en 1909 [1], de nombreuses recherches ont été consacrées aux ferrites [2].

Ces corps sont des composés du type ionique, d'oxydes de métaux, et correspondent à la formule chimique de base :

$$MeO\ Fe_2O_3 \qquad (1)$$

où Me est, dans les cas simples, un ion métallique divalent tel que Ni^{++}, Mg^{++}, Mn^{++} etc.

I.1 - LA STRUCTURE CRISTALLINE DES FERRITES -

La structure cristalline des ferrites, plus exactement celle de la magnétite, $FeO\ Fe_2O_3$, homologue à celle du "spinelle" $MgO\ Al_2O_3$, a été déterminée en 1915 par Bragg [3]. L'usage s'est répandu de désigner cette structure par le terme "spinelle".

I.2 - LA REPRESENTATION DE LA MAILLE SPINELLE -

Il est d'usage d'en donner la représentation géométrique suivante :

La maille cristalline est formée par 8 ($MeO\ Fe_2O_3$). Les 32 ions O^{--} dont le rayon ionique est de 1,40 Å [4], en empilement cubique, constituent l'armature de la maille. Les 8 ions Me^{++} dont le rayon ionique est compris entre 0,44 Å et 1 Å [5] et les 16 ions Fe^{+++} de rayon ionique 0,67 Å [5] se répartissent dans deux types d'interstices ou sites formés par l'assemblage des ions O^{--} : les sites tétraèdriques, désignés par A et les sites octaèdriques désignés par B.

I.3 - TYPES DE SPINELLES -

En 1932, T.F.W. Barth et E. Posnjak [6] ont découvert que dans les ferrites, la structure spinelle pouvait être soit "normale", soit "inverse", soit "mixte", suivant la distribution des ions Me et Fe dans les sites A et B (voir tableau 1).

Tableau 1

Types de structure	Distribution des ions dans les sites	
	A	B
Normale	8 Me	16 Fe
Inverse	8 Fe	8 Me, 8 Fe
Mixte	x Me, (8-x) Fe	(8-x) Me, (8+x) Fe

I.4 - TRAVAUX ULTERIEURS -

Les connaissances sur les propriétés des ferrites ont progressé notamment grâce aux mesures de Mlle A. Serres [7] qui a étudié le paramagnétisme de plusieurs ferrites et ensuite grâce aux travaux de H. Forestier (cf. [2]) et à ceux de Snoék (cf. [2]).

I.5 - THEORIE DE L. NEEL -

En 1948, L. Néel [8] a publié une théorie expliquant le magnétisme des ferrites comme étant un cas voisin de l'antiferromagnétisme. Un rapide aperçu de cette théorie paraît être utile pour la suite de l'exposé :

I.5.1 - Hypothèses de base.

L. Néel explicite ses calculs en supposant que :

- Les seuls ions porteurs de moment libre sont les ions Fe^{+++} ;
- Les ions porteurs de moment des sites A et B sont assez nombreux ;
- Le rapport gyromagnétique associé aux ions Fe^{+++} est égal à 2 ;
- Il n'y a pas de surstructure.

I.5.2 - Propriétés paramagnétiques.

A défaut de calcul rigoureux d'interaction entre les moments magnétiques d'un réseau cristallin, L. Néel adopte l'approximation du champ moléculaire de Weiss.

Si les interactions entre les moments des ions des sites A et B sont notables et si λ et μ désignent les proportions d'ions magnétiques répartis respectivement dans les sites A et B, l'aimantation J d'un ion-gramme de substance est donnée par :

$$J = \lambda J_a + \mu J_b \qquad (2)$$

où J_a et J_b sont, dans le cas général, les aimantations par ion-gramme des ions des sites A et B.

Les interactions dans le cas des ferrites peuvent être désignées par trois intégrales d'échange A_{aa} A_{ab} A_{bb} où les indices correspondent aux sites des ions en interaction.

En l'absence d'expressions mathématiques rigoureuses de ces intégrales, l'approximation du champ moléculaire s'introduit dans les calculs grâce aux coefficients $n > 0$, α, β et $\varepsilon = \pm 1$.

Dans la région paramagnétique,

$$J_a = \frac{C}{T}(H + h_a)$$
$$J_b = \frac{C}{T}(H + h_b) \qquad (3)$$

où C est la constante de Curie Atomique des ions porteurs de moment (1), T la température absolue, H le champ magnétique d'origine externe et :

$$h_a = n(\alpha \lambda J_a + \varepsilon \mu J_b)$$
$$h_b = n(\beta \mu J_b + \varepsilon \lambda J_a) \qquad (4)$$

En éliminant h_a h_b J_a J_b entre les équations (2), (3) et (4), L. Néel aboutit à la relation donnant l'inverse de la susceptibilité paramagnétique (2) :

---

(1) $C = \frac{j+1}{3j}\frac{M^2}{R}$ j étant le nombre quantique interne, $M = N\, g\, j\, \mu_b$, ou N est le nombre d'Avagadro, g le facteur de Landé, μ_b le magnétron de Bohr et R la constante des gaz. Pour les ions ferriques, C = 4,377.

(2) L'expression détaillée est $\frac{1}{\chi} = \frac{T^2 - n C(\lambda\alpha + \mu\beta) T + n^2 C^2 \lambda\mu (\alpha\beta - 1)}{T - n C \lambda\mu (2 + \alpha + \beta)}$ et χ_o σ et θ sont donnés par :

$$\frac{1}{\chi_o} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta) \qquad \sigma = n^2 C \lambda\mu [\lambda(1+\alpha) - \mu(1+\beta)]^2$$
$$\theta = n C \lambda\mu (2 + \alpha + \beta)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_o} - \frac{\sigma}{T - \vartheta} \tag{5}$$

Le terme $\frac{\sigma}{T - \vartheta}$ explique la courbure des courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ déjà trouvée expérimentalement par Mlle A. Serres [7].

Il y a lieu de distinguer le point de Curie paramagnétique asymptotique :

$$\vartheta_a = - \frac{C}{\chi_o} \tag{6}$$

correspondant à l'intersection avec l'axe des températures de la droite : $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_o}$ et le point de Curie paramagnétique d'ordre p : ϑ_p, obtenu en résolvant $\frac{1}{\chi} = 0$. L'apparition de l'aimantation spontanée est assujettie à la condition :

$$\vartheta_p > 0 \tag{7}$$

Dans le cas des ferrites l'hypothèse de base est :

$$\varepsilon = - 1 \tag{8}$$

ce qui correspond à une intégrale d'échange A_{ab} négative.

I. 5. 3 - Propriétés ferrimagnétiques (1).

Le cas du magnétisme s'introduit tout naturellement pour $\vartheta_p > 0$ et $T < \vartheta_p$ en supposant que l'aimantation spontanée fait alors apparition dans chacun des deux sous-réseaux correspondant aux sites A et B, et suit une loi que l'on admet comme étant représentée convenablement par la fonction de Brillouin (2) :

$$\begin{aligned} J_{as} &= M.\ B_j \left(\frac{\overrightarrow{M\ h_a}}{R\ T} \right) \\ J_{bs} &= M.\ B_j \left(\frac{\overrightarrow{M\ h_b}}{R\ T} \right) \end{aligned} \tag{9}$$

Etant donné l'hypothèse $\varepsilon = - 1$, les deux aimantations des sous-réseaux A et B sont nécessairement antiparallèles et l'aimantation à saturation totale est donnée par :

$$J_s = | \lambda J_{as} - \mu J_{bs} | \tag{10}$$

où J_{as} et J_{bs} sont les solutions de l'expression (9) dans lesquelles on a remplacé h_a et h_b par leurs expressions (4), en fonction de J_{as} et de J_{bs}.

L'étude de l'aimantation à 0°K à partir de l'expression de l'énergie W du champ moléculaire :

$$W = - \frac{n}{2} (\alpha \lambda^2 J_{as}^2 + 2 \lambda \mu J_{as} J_{bs} + \beta \mu^2 J_{bs}^2) \tag{11}$$

et au voisinage du point de Curie, en considérant les premiers termes du développement de $B_j(z)$ par rapport à z, lequel est supposé suffisamment petit (8), permet de prédire qualitativement les formes possibles des courbes $J = f(T)$.

---

(1) Ferrimagnétisme est le terme proposé par L. Néel pour désigner le cas particulier de magnétisme dont les ferrites sont le modèle.

(2) $$B_j(z) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{ctgh} \frac{2j+1}{2j} z - \frac{1}{2j} \operatorname{ctgh} \frac{1}{2j} z.$$

$$z = \frac{M\ h_x}{R\ T}$$

L. Néel arrive ainsi à montrer l'existence théorique de courbes $J_s = f(T)$, dont les principales sont représentées dans [8], figure 7. Les courbes M, V, R ont des tangentes à 0°K non horizontales. Ces courbes correspondent au cas où l'un des sous-réseaux est saturé et l'autre non saturé au voisinage de 0°K. Dans ce cas J_{as} (ou J_{bs}) a sa valeur maximum tandis que J_{bs} (ou J_{as}) est déterminé par la condition :

$$\frac{\partial W}{\partial J_{bs}} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial W}{\partial J_{as}} = 0$$

I.6 - COMPLEMENT A LA THEORIE DE NEEL -

Y. Jaffet et C. Kittel [9] remarquent qu'un minimum d'énergie plus faible que le précédent est obtenu lorsque le sous-réseau A, par exemple, que L. Néel admet comme étant non saturé au sens classique du terme, est scindé en deux sous-réseaux secondaires A' et B', chacun saturé à 0°K, mais dont les aimantations à saturation $J_{a's}$ et $J_{a''s}$ forment entre elles un certain angle. En supposant que cette hypothèse soit exacte, la tangente à 0°K aux courbes $J_s = f(T)$ ne peut être qu'horizontale. Le signe négatif des interactions entre les sous-réseaux des ferrites est expliqué par L. Néel sur la base de la théorie de superéchange de Kramers.

I.7 - REMARQUES -

Les cas réels correspondent rarement aux formules idéales et les hypothèses servant de bases aux calculs ci-dessus ne sont pas toujours satisfaites. Ci-après il sera question de ferrites à structure spinelle, magnétiques, mais ne correspondant pas à la formule (1). Les composés pourront présenter une surstructure et le rapport gyromagnétique n'est pas nécessairement égal à 2. D'autres propriétés magnétiques intéressantes comme la magnétostriction, l'anisotropie magnétocristalline, etc. ont fait l'objet d'importantes études, mais sont en dehors des sujets abordés dans ce travail.

CHAPITRE II

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE EFFECTUÉE SUR LES FERRITES COMPRENANT L'ION Li^+

LES COMPOSES SIMPLES -

Dans le système Fe_2O_3 - Li_2O deux composés ont été définis :

II. 1 - LE COMPOSE $Li_2O\ Fe_2O_3$ OU $Li\ FeO_2$ -

II. 1. 1 - Structure.

Ce corps a été préparé en 1931 par Barth et Posnjak [11] qui lui ont trouvé aux rayons X une structure cubique du type Na Cl désordonnée : (O_h^5 - F_m 3 m) et une variante de structure anisotrope aux environs de 600 °C, sans expliquer la relation de celles-ci.

Les études ont été poursuivies par E. Kordes [12], A. Hoffmann [13], Collongues et Chaudron [14], F. Barblan [15], Collongues [16] [17] [18], King [19], Dodéro et Desportes [20] et Eizo Kato [21].

On mentionnera, pour mémoire, également les essais de Hilpert et Wille [22] en 1932, lesquels n'ont cependant pas conduit à des résultats quantitatifs.

En 1944, Barblan [15] a montré que la variété anisotrope du composé $Li\ FeO_2$ avait une structure tétragonale :

(D_{4h}^{19} - 14/amel) résultant de la structure Na Cl par une transformation désordre - ordre, laquelle se produirait entre 570 et 670°C.

L'existence d'une autre variété ordonnée a été mentionnée par Collongues [18].

II. 1. 2 - Constantes du réseau.

L'étude cristallographique a été reprise en 1958 par Eizo Kato [21-1] qui trouve des résultats en accord avec ses prédécesseurs :

Tableau 2

Réf.	Auteur	Nature de la phase	Forme	Constantes du réseau
[21-1]	E. Kato	ordonnée	tétragonale	a = 4,034 Å c = 8,71 Å
"	"	désordonnée	cubique	a = 4,145 Å
[14]	Collongues et Chaudron	désordonnée	cubique	a = 4,138 Å

II. 1. 3 - Température de transition ordre-désordre.

La température de transition ordre-désordre : 660 ± 2°C, a été déterminée par E. Kato [21-1] par l'anomalie de la chaleur spécifique et surtout celle de la dilatation en opérant ces mesures en fonction de la température.

II. 1. 4 - Propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques du composé $Li_2O\ Fe_2O_3$ ne paraissent être guère remarquables. Hilpert et Wille [22] trouvent que cette substance deviendrait ferromagnétique à la température de l'air liquide. D'après Collongues et Chaudron ce corps trempé serait paramagnétique.

II.2 - LE FERROSPINELLE MAGNETIQUE DE LITHIUM : $Li_2O\ 5\ Fe_2O_3$ OU $Li\ Fe_5O_8$ -

II.2.1 - Structure.

Ce composé a été préparé par Posnjak et Barth [11] en 1931. En 1938, Hoffmann [13] a trouvé que ce composé avait une structure définie, du type spinelle. En 1952, Braun [23] a découvert une variété ordonnée de cette substance.

II.2.2 - Constantes du réseau.

Les constantes du réseau cristallin ont été déterminées par Barblan [15], Collongues et Chaudron [14], Kordes et Röttig [24], Gorter [5] et E. Kato [21]. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 3 ci-après :

Tableau 3

Réf.	Auteur	Phase ordonnée a_o Å	Phase désordonnée a_o Å	Sans Précision a_o Å
[14]	Collongues et Chaudron	-	-	8,314
[24]	Kordes et Rottig	-	-	8,37
[5]	Gorter	-	-	8,331
[21]	Kato	8,3296 ± 0,0005	8,3326 ± 0,0005	

II.2.3 - Température de transition ordre-désordre.

La transition ordre-désordre a été étudiée par Béhar [25] et par Kato [21-II]. Ce dernier en relevant les anomalies de la chaleur spécifique et de la dilatation en fonction de la température trouve que la température de la transformation ordre-désordre est 745 ± 1 °C pour le composé ($Li\ Fe_{5,86}O_8$) et 750 ± 1°C pour le composé stoechiométrique ($Li\ Fe_5O_8$).

L'anomalie de dilatation se traduit par une boucle d'hystérésis de la courbe $\frac{\Delta l}{l} = f(T)$, laquelle est d'autant plus large que la structure de l'échantillon est plus désordonnée. Un doute subsiste quant à la température exacte de cette transformation d'autant plus que sur la figure 3 de [21,II] elle est située entre 620 et 660°C.

II.2.4 - Répartition des ions dans le réseau.

Pour ramener le ferrospinelle de Lithium à la formule (1), il faut admettre qu'il correspond à :

$$\frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3) \qquad (12)$$

La formule (12) se ramène à :

$$(Li\ 1/2, Fe\ 1/2)\ Fe_2O_4 \qquad (13)$$

Le groupe (Li 1/2, Fe 1/2) joue ici le même rôle que l'ion Me^{++} dans la formule (1).

D'après Braun [23] le composé est complètement inverse, ce qui correspond à une répartition des ions dans les sites A et B comme ci-dessous :

Tableau 4

Sites A	Sites B
8 Fe^{+++}	8 (Li^{+} 1/2 Fe^{+++} 1/2) 8 Fe^{+++}

II.2.5 - Moment à saturation σ_{μ_B} et g_{eff} le rapport gyromagnétique.

Gorter [5] trouve que suivant les échantillons, le moment σ_{μ_B} par molécule, (formule (1)) varie entre 2,47 μ_B et 2,6 μ_B (μ_B désignant le magnéton de Bohr) et le rapport gyromagnétique $g_{eff} = 2,08$.

Tout au moins pour le matériau à structure désordonnée, ce cas se rapproche de très près de celui envisagé par L. Néel [8] pour ses calculs. Théoriquement, ce cas devrait correspondre à $\sigma_{\mu_B} = 2,5$ et $g_{eff} = 2$. Miles [26] trouve pour le ferrospinelle de Lithium $g_{eff} = 1,965$.

II.2.6 - Point de Curie.

Divers auteurs ont donné la température de Curie ϑ_c :

Tableau 5

Ref.	Auteur	ϑ_c °C
[27]	Hilpert, Hoffmann, Huch	637
[24]	Kordes et Röttig	635
[14]	Collongues et Chaudron	620 ± 2
[28]	Weisz	590
[21.II]	Kato (estimation)	635
[5]	Gorter	680
[29]	Bloembergen	670
[30]	Rado	631

II.3 - LES COMPOSES MIXTES -

II.3.1 - Composés du type $(1-x)\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)$, $x\ (FeO\ Fe_2O_3)$.

D'après Collongues et Chaudron [14] on obtiendrait une série de solutions solides de ce type.

D'après une communication privée du Professeur Michel, le paramètre du réseau passe de 8,314 pour x = 0 à 8,394 pour x = 1. Il ne semble pas que d'autres renseignements aient été publiés sur ces composés.

II.3.2 - Composés du type $Li_2O,\ 5\ (1-x)\ Fe_2O_3$.

A part une mention dans [14] et [21], rien n'a été trouvé dans la littérature à ce sujet.

II.3.3 - Composés du type $(1-x)\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)$, $x\ (Li_2O\ 5\ Al_2O_3)$.

Seules trois valeurs de g_{eff} se trouvent dans [26].

II.3.4 - Composés du type $(1-x)\ \left(\frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)\right)$, $x\ (ZnO\ Fe_2O_3)$.

Seules des valeurs de moments à saturation ont été trouvés dans [5].

II.3.5 - Composés du type $Li_2O\ 5[(1-x)\ Fe_2O_3, x\ Cr_2O_3]$.

Des données se trouvent dans [5].

II.3.6 - Composés du type $1/2\ (1-x)\ (Li\ Fe_5O_8)$, $x\ (Cd\ Fe_2O_4)$.

Seules quatre valeurs de g_{eff} ont été trouvées dans [26].

II.4 - DELIMITATION DU SUJET -

L'objet du présent travail a été limité aux composés du type II.3.2, II.3.3., II.3.4, dont le ferrospinelle de Lithium est un cas particulier correspondant à x = 0.

Les éléments connus ont été rassemblés dans le tableau 6, afin de mettre en évidence l'ensemble des questions demeurées ouvertes.

Tableau 6

Propriétés	Composés			
	$Li_2O, 5, Fe_2O_3$	Li_2O, 5 (1-x) Fe_2O_3	(1-x) $\left(Li\ \frac{1}{2}\ Fe\ \frac{1}{2}\ Fe_2O_4\right)$ x $(Zn\ Fe_2O_4)$	(1-x) $(Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)$, x $(Li_2O\ 5\ Al_2O_3)$
Structure	connue [21] [14]	un élément [14]	un élément [5]	-
Paramètres du réseau	8,314 [14] à 8,37 [24]	-	-	x = 1 a_o = 7,92 Å [24]
Solutions solides	-	ne paraît pas [14]	paraît oui [5]	
Ordre-désordre	connu [21]	-	-	-
Dilatation	un élément [21]	-	-	-
Moment à saturation σ_{μ_B} ou n_{eff}	2,47 à 2,6 [5]	2,58 $(Li_{0,55}\ Fe_{2,45}\ O_4)$ [30]	courbe donnée [5]	-
g_{eff}	2,08 [5] à 1,96 [26] et 1,80 [29]	-	-	x | 0,1 | 0,2 | 0,3 / g_{eff} | 1,97 | 1,99 | 2,01 [26]
$\sigma = f(T)$	-	-	-	-
θ_c	590 [28] à 680 [5]	-	-	-
Magnétostriction	-	-	-	-
Anisotropie magnéto-cristalline	-	-	-	-
etc.	-	-	-	-

Les ferrites comprenant l'ion Li^+ ont fait l'objet d'un nombre de travaux relativement restreint. Les études ont surtout porté sur les structures cristallines. Celles-ci semblent être assez compliquées du fait que les composés à base de Fe_2O_3 et de Li_2O auraient tendance à former des surstructures.

De ce fait, le mode de leur préparation et les traitements thermiques tels que trempes ou recuits ont une importance considérable. Par conséquent, un effort particulier a été consacré dans le présent travail pour préciser les conditions de la préparation des échantillons afin de définir au mieux les corps étudiés.

Il apparaît également que le ferrospinelle de Lithium ou tout au moins la variété désordonnée correspond peut être au cas du ferrite inversé envisagé par L. Néel dans le développement de son calcul [8], d'où l'intérêt de ce composé vis à vis de cette théorie. Il en est de même pour les ferrospinelles mixtes comprenant l'ion Li^+ et l'ion Zn^{++} dépourvus de moment magnétique et pour ceux comprenant des ions Al^{+++} également dépourvus de moment, substitués aux ions Fe^{+++}.

Or, le tableau 6 permet de se rendre compte que des divergences sensibles existent entre les valeurs des propriétés données par divers auteurs et qu'en général, surtout pour les ferrospinelles mixtes comprenant l'ion Li^+, les données expérimentales manquent.

L'un des objectifs du présent travail sera de mieux définir les valeurs des propriétés pour lesquelles les divergences sont trop grandes et de déterminer celles qui n'ont pas encore été publiées.

Ces éléments seront repris dans la discussion générale terminant ce travail.

CHAPITRE III

EXPOSÉ DES TRAVAUX EFFECTUÉS ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

III. 1 - LES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PREPARATION DES CORPS ETUDIES -

III. 1. 1 - Le mode opératoire.

Le mode opératoire adopté, analogue à celui de la métallurgie des poudres ou des techniques céramiques comprend les étapes suivantes :

- Pesage des composants pris sous forme de poudre, avec une erreur relative maximum de 5.10^{-4}.

- Broyage pendant 24 heures en présence d'eau distillée dans des jarres en acier de 130 mm de diamètre et 210 mm de longueur avec une charge de 1,2 kg de billes en acier (SKF). Cette charge de billes comprend 30 billes de 20, 30 de 15, et 30 de 8 mm de diamètre. La jarre contient 1 kg de poudre et 1 500 cc d'eau distillée. La vitesse de rotation des jarres est de 67 tours/minute. L'erreur sur les compositions introduite par l'usure de la jarre et des billes au cours du broyage n'a pas pu être déterminée par défaut de moyens d'analyse chimique suffisamment précis.

- Chauffage du mélange de poudres broyées, à 800°C dans un four à passage. Pour cela la poudre est disposée dans des nacelles en mullite. La forme de la courbe représentant la température en fonction de la longueur du four est donnée figure 1. La vitesse du passage des nacelles est de 26 cm/heure.

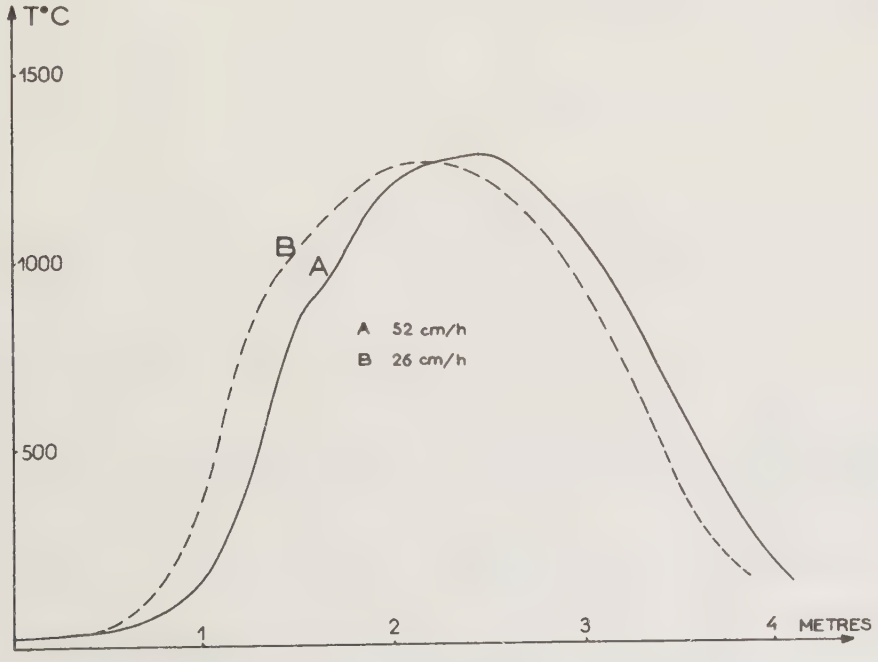


Figure 1 - Courbe de la température en fonction de la distance à l'entrée du four à passage pour deux vitesses de traversée : 52 cm/h et 26 cm/h.

- Second broyage du mélange calciné pendant 48 heures dans les mêmes conditions que ci-dessus.

- Séchage du mélange broyé, comme ci-dessus.

- Mélange intime de la poudre sèche avec 15 % par rapport à son poids d'une solution à 10 % d'alcool polyvinylique BS 100 (Rhône-Poulenc) et tamisage à travers un tamis de maille 60, en vue de l'obtention d'un fin granulé.

- Pressage des pièces dans un moule en acier, avec une pression de 1 t/cm².

- Chauffage en atmosphère d'air dans le même four que ci-dessus, avec une vitesse de passage des plateaux en sillimanite portant les pièces, de 16 cm/heure. Ces plateaux sont saupoudrés d'une poudre ayant la même composition que les pièces afin d'éviter toute réaction entre eux.

III. 1. 2 - Les matières premières.

Le tableau ci-après donne les caractéristiques des composants utilisés (d'après les fournisseurs) :

Tableau 7

Composants / Caractéristiques	Fe_2O_3	$CO_3\ Li_2$	Al_2O_3		ZnO
			A	B	
Origine	SCP	SOPHIC	DEGUSSA	UGINE	SNPC
Référence	HA 140	CODEX	Ultra fine	ALCALBA	très pur
Pureté	99,5	99,9	99,9	99,5	99,9
Impureté majeure ..	Al_2O_3	-	-	-	-

III. 1. 3 - Les composés réalisés.

L'étude a porté sur les composés suivants :

A - $Li_2O,\ 5\ (1-x)\ Fe_2O_3$.

B - $(1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3),\ x\ (y\ ZnO\ y'\ Fe_2O_3)$.

C - $(1-x)\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3),\ x\ (Li_2O\ 5\ Al_2O_3)$.

III. 1. 4 - Les séries de matériaux réalisées.

Pour diverses raisons, comme par exemple les vérifications, diverses séries ci-après ont été réalisées.

- Deux séries identiques du type A, désignées par les références A_1 et A_2, avec x = - 0,3 ; - 0,2 ; - 0,1 ; 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8. Dans les deux cas la température de cuisson était : 1 100°C.

- Deux séries du type B, désignées par B_1 et B_1' avec y = 1 et y' = 1, avec x = 0 ; 0,1 ; ... 0,8 ; 0,9 ; 1 ; et une série désignée par B_2 avec y = 0,935 et y' = 1,025 et x = 0 ; 0,025 ; 0,030 ; 0,075 ; 0,100 ; 0,150 ; 0,200 ... 0,850 ; 0,900 ; 0,950 ; 1.

Pour la série B_1, la température de cuisson était : 1 100°C, et pour les séries B_1' et B_2 : 1 200°C. La série B_2 a été réalisée pour étudier l'influence d'un excès d'ions ferriques par rapport à la stoechiométrie.

Le cas C est plus complexe. D'abord deux groupes généraux sont à distinguer ; le groupe C'' réalise avec une alumine en partie amorphe "DEGUSSA" et le groupe C' réalisé avec une alumine cristallisée (type α), "ALCALBA". Les valeurs de x et les températures de frittage sont données dans le tableau 8.

Tableau 8

C'				C''		
x (C_1')	x	C_2'	C_3'	C_1''	C_2''	Observations
0,2500	0	+	+		+	
0,2625	0,05		+		+	
0,2750	0,10	+		+	+	
0,2875	0,15		+		+	
0,3000	0,20	+		+	+	
0,3125	0,25		+		+	
0,3250	0,30	+		+	+	
0,3375	0,35		+			
0,3500	0,40	+		+		
0,3625	0,45		+			
0,3750	0,50	+		+		
0,3875	0,55		+			
0,4000	0,60	+		+		
0,4125	0,65		+			
0,4250	0,70	+		+		
0,4375	0,75		+			
0,4500	0,80	+		+		
	0,85		+			
	0,90	+		+		
	0,95		+			
	1	+	+	+		
				T,R.	T,R.	

série	T frittage °C	x
C_1'	1300	0,25 à 0,45
C_2'	1200	0 à 1
C_2' bis	1300	0 à 1
C_3'	1300	0 à 1
C_1''	1200	$x \leqslant 0,3$
	1300	$x > 0,3$
C_2''	1050	$x \leqslant 0,1$
	1300	$x > 0,1$

Dans le cas C'', des trempes et des recuits ont été effectués pour étudier leur influence sur la position des ions Al^{+++} dans les sites cristallographiques.

Par la suite les séries correspondantes seront désignées par leurs références définies ci-dessus, lesquelles seront accompagnées de la lettre "T" (trempe) ou "R" (recuit).

Les trempes ont été effectuées en portant les matériaux à 1000°C et ensuite en les refroidissant rapidement à l'air ambiant.

Les recuits ont été effectués d'après le programme suivant : élévation de la température de 22°C à 800°C en 3 heures, maintien pendant 48 heures à 800°C, refroidissement de 15°C/heure jusqu'à 700°C et maintien à 700°C pendant 48 heures, refroidissement de 15°C/heure jusqu'à 600°C, maintien à 600°C pendant 48 heures et refroidissement jusqu'à la température ambiante à 15°C/heure.

III.2 - ETUDE DES MAILLES CRISTALLOGRAPHIQUES AUX RAYONS X -

Cette étude a été effectuée à l'Université de Paris, Centre d'Orsay, dans les Laboratoires de Physique de l'Etat Solide dirigés par le Professeur Guignier qui, très aimablement, a accordé son autorisation pour l'utilisation et la publication des résultats.

III.2.1 - Conditions des mesures.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Philips aux grands angles d'incidence. Le rayonnement était celui de la raie Kα du Fer (λ = 1,935 Å). La précision de la mesure a été estimée à ± 0,003 Å.

III.2.2 - Système Li_2O, 5 (1-x) Fe_2O_3.

Les mesures ont été effectuées sur les matériaux de la série A_1 avec x = - 0,3 ; - 0,1 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7.

Tous ces composés contenaient une phase Li_2O 5 Fe_2O_3 dont le paramètre du réseau a été trouvé égal à :

$$a_o = 8,334 \text{ Å}$$

Ce résultat, quant aux trois premiers chiffres significatifs, est en accord avec les résultats des mesures de E. Kato [21] : 8,3326 et avec la valeur donnée par E.W. Gorter [5] : 8,331, (voir § II.2.2. tableau 3).

Des raies de surstructure étaient nettement visibles sauf pour x = 0,7.

Pour les composés x = - 0,3 et x = - 0,1, les raies de l'oxyde αFe_2O_3 non combiné étaient nettement visibles. Il apparaît donc qu'à 1 100°C l'oxyde de Fer en excès reste à l'état non combiné et ne semble pas former de solution solide avec le composé Li_2O 5 Fe_2O_3. La présence des raies de surstructure indique que le composé Li_2O 5 Fe_2O_3 dans la série A_1 est, en partie au moins, à l'état ordonné.

Les raies intenses de Li_2O 5 Fe_2O_3 présentes lorsque x croît, montrent que ce composé contenue à se former même en présence d'un excès important de Li_2O.

III.2.3 - Le système (1-x) $\frac{1}{4}$ (Li_2O ; 5 Fe_2O_3), x (ZnO Fe_2O_3).

Les mesures ont été effectuées sur la série B_1 avec x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1.

Pour toutes ces valeurs de x, le réseau est cubique. Les raies de surstructure apparaissent nettement pour x = 0, confirmant les résultats précédents, mais elles ne sont plus visibles pour les autres valeurs de x. Autrement dit, la présence de la ferrite de Zinc pourrait contrarier la formation de la surstructure, à moins que cela ne soit accidentel.

Les valeurs des paramètres du réseau a_o mesurées sont données dans le tableau 9.

Tableau 9

x	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
a_o Å	8,335	8,358	8,384	8,409	8,429	8,443

La valeur de a_o pour x = 1 (ZnO Fe_2O_3) est à comparer à celle données par I.P. Smolenski [31] : a_o = 8,40 - 8,42 pour le ferrite de Zinc.

III.2.4 - Le système (1-x) (Li_2O 5 Fe_2O_3), x (Li_2O 5 Al_2O_3).

Là également, les raies correspondent à un réseau cubique. De faibles raies de surstructure sont présentés dans les diagrammes aux rayons X. Les mesures ont été effectuées sur la série C_3^1. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10

x	0	0,15	0,25	0,35	0,45	0,5	0,6	0,65	0,7	0,85	0,9	1
a_o Å	8,337	8,285	8,249	8,210	8,173	8,136	8,079	8,139	8,028	7,984	7,961	7,916

Aucune valeur de a_o correspondant à ces composés n'a été trouvée au cours de la recherche bibliographique, sauf pour x = 0 et x = 1.

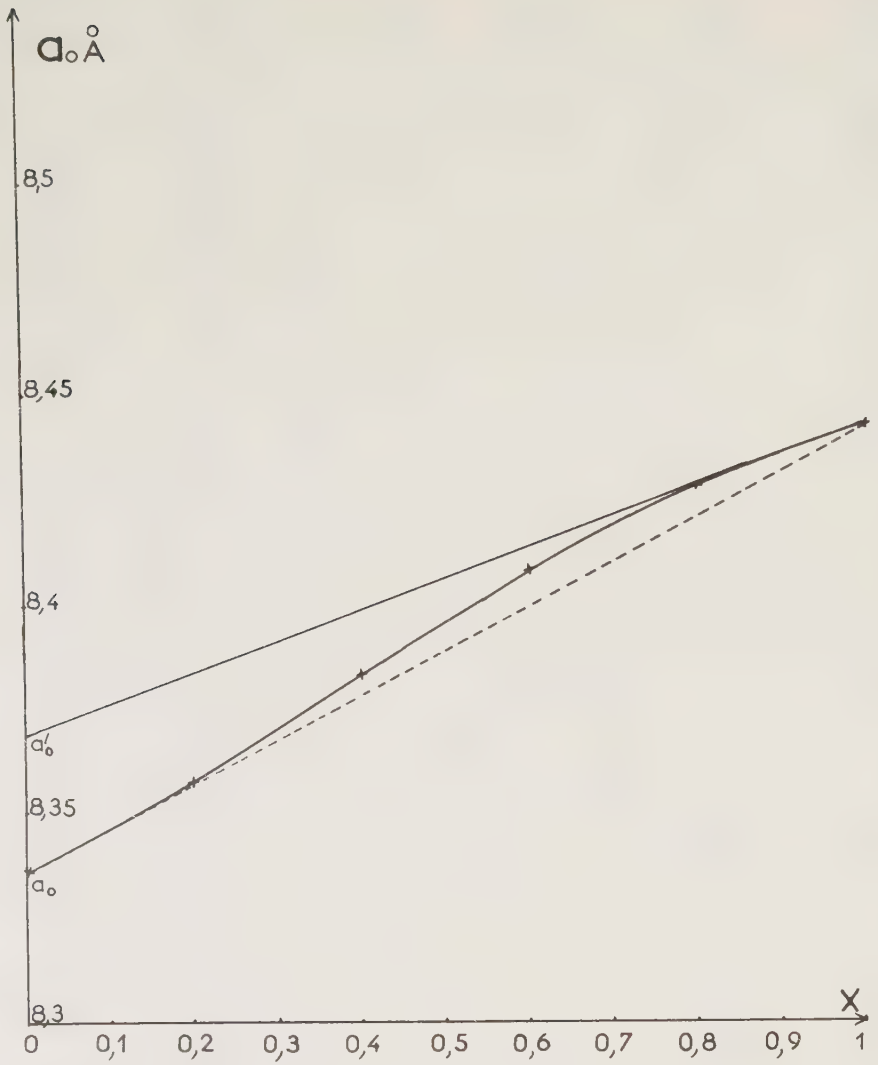


Figure 2 - Paramètres du réseau a_o en Å en fonction de x des composés : $(1-x)\frac{1}{4}(Li_2O ; 5\,Fe_2O_3)$, x $(ZnO\,Fe_2O_3)$.

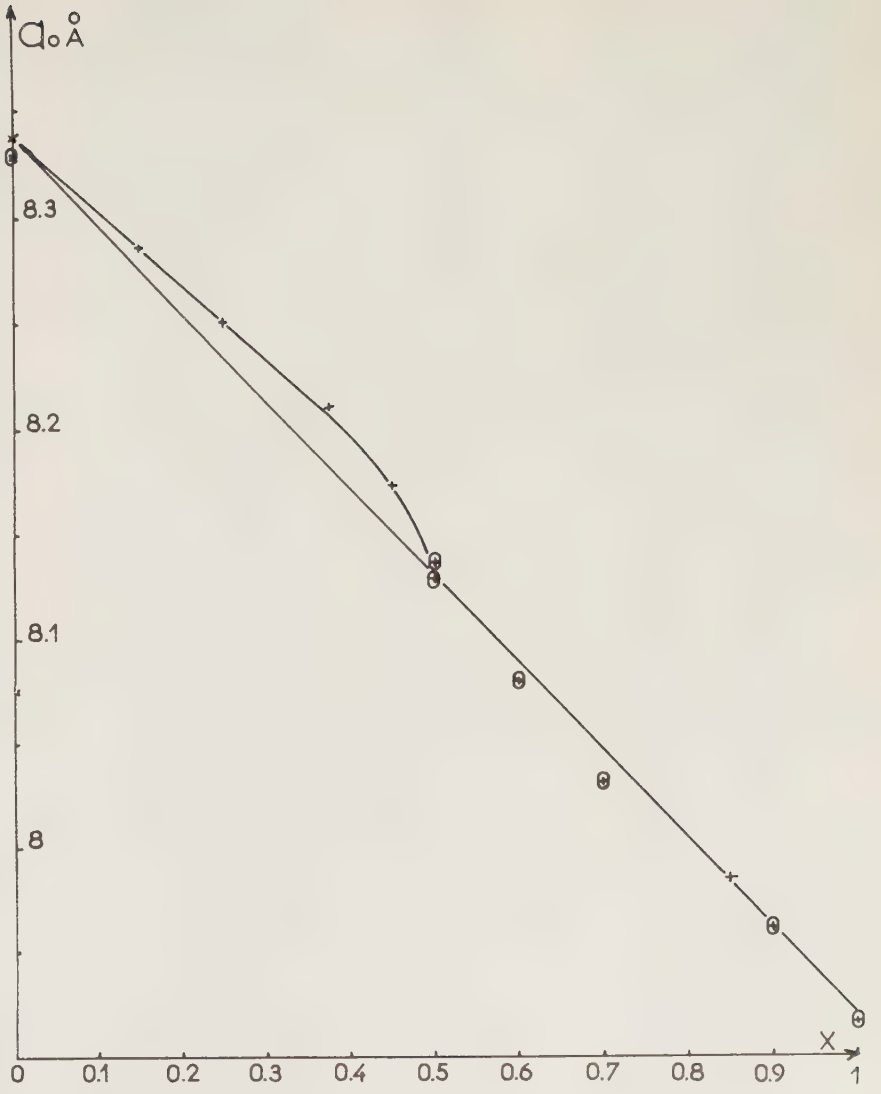


Figure 3 - Paramètres du réseau a_o en Å en fonction de x des composés : $(1-x)\,(Li_2O\ 5\,Fe_2O_3)\ x\ (Li_2O\ 5\,Al_2O_3)$.

III. 2. 5 - Commentaires.

Les figures 2 et 3 donnent a_o en fonction de x pour les deux systèmes de compositions précédentes. Il apparaît que la loi de Végard n'est pas vérifiée. Ce fait est connu pour les matériaux magnétiques (Cf. par exemple : L. Néel [32]). Dans le système $(1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)$; $x\ ZnO\ Fe_2O_3$, pour x = 1, le composé n'est rigoureusement pas ferrimagnétique à 22 °C. En traçant la tangente à la courbe $a_o = f(x)$ en x = 1, il apparaît qu'il est possible d'attribuer au magnétisme une contraction de la maille $\Delta x_o = a'_o - a_o$ (figure 2). Ce graphique permet de l'évaluer à 0,032 Å pour x = 0.

III. 3 - ETUDE DE LA DILATATION THERMIQUE -

III. 3. 1 - Intérêt de l'étude de la dilatation.

A part la mesure des coefficients de dilatation linéaire, l'intérêt de l'étude réside dans le fait que les courbes de dilatation peuvent présenter des anomalies liées à des transformations cristallographiques comme l'ordre-désordre ou magnétiques comme le point de Curie.

III. 3. 2 - Rappel des éléments théoriques sur la dilatation.

Aucun élément théorique concernant la dilatation de composés du type considéré ici n'a été trouvé dans la littérature. Des traitements semi-quantitatifs, basés sur la mécanique classique, sont donnés par plusieurs auteurs : C. Zwikker [33], Y. Rocard [34], J. Frenkel [35], C. Kittel [36]. Les calculs ont été surtout développés dans le cas des métaux et alliages simples. Ils reposent sur la forme dissymétrique de la courbe représentant l'énergie potentielle E_p en fonction de la distance r d'un atome a_1 du réseau cristallin d'un métal ou alliage, par rapport à l'atome voisin a_2 (figure 4). Etant donné que le réseau cristallin s'organise de telle sorte que l'énergie potentielle soit minimum, à 0°K, la distance entre a_1 et a_2 sera alors r_o (figure 4), correspondant au minimum de $E_p = E_{po}$ à 0°K.

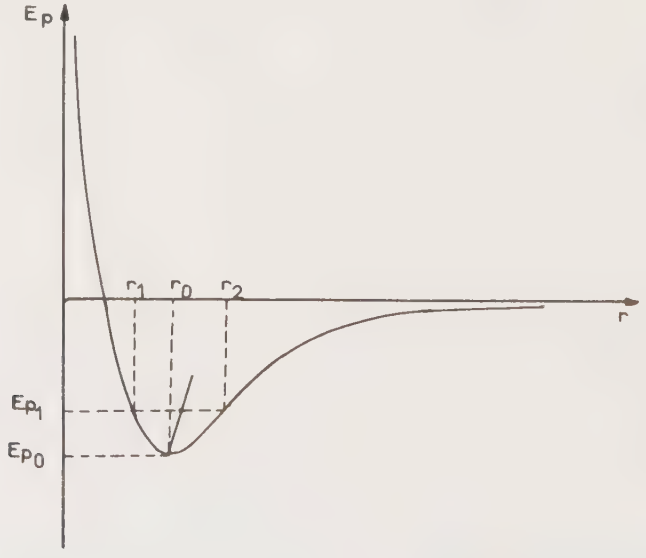


Figure 4 - Energie potentielle E_p de deux atomes en fonction de leurs distance r.

A une température T, l'atome a_2 aura une énergie $E_{p1} \geqslant E_{po}$ du fait de l'agitation thermique. La distance de a_1 variera entre r_1 et r_2, (figure 4). Soit $\overline{r_T}$ la distance moyenne, compte tenu de la vibration. Puisque E_p est dissymétrique, il est évident que $\overline{r_T} - r_o = \xi \neq 0$. Ceci implique la dilatation thermique du matériau : Δl.

En supposant que le phénomène est isotrope :

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \frac{\xi}{r_o} \qquad (14)$$

l_o étant la longueur d'une pièce à 0°K et Δl son allongement mesuré lorsqu'elle est portée à la température T.

Pour calculer ξ il y a lieu de considérer un très petit déplacement x de l'atome a_2. Dans ces conditions, E_p peut être développé en série de Taylor, au voisinage de r_o. Soit $r = r_o + x$, d'où :

$$E_p\,(T) = E_p\,(O) + \frac{x}{1!}\left(\frac{\partial E_p}{\partial r}\right)_o + \frac{x^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2}\right)_o + \frac{x^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 E_p}{\partial r^3}\right)_o + \frac{x^4}{4!}\left(\frac{\partial^4 E_p}{\partial r^4}\right)_o \cdots \tag{15}$$

Puisque r_o correspond au minimum de E_p,

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial r}\right)_o = 0 \tag{16}$$

Il est commode de poser :

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial r^2}\right)_o = a_2, \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 E_p}{\partial r^3}\right)_o = a_3 \quad \text{et} \quad \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 E_p}{\partial r^4}\right)_o = a_4,$$

ce qui conduit à :

$$E_p\,(T) - E_p(O) = a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 \tag{17}$$

La valeur moyenne de $x = \bar{x}$ est calculable en appliquant la statistique de Boltzmann. k étant la constante de Boltzmann :

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x.e^{-E_p(x)/kT}\,dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E_p(x)/kT}\,dx} \tag{18}$$

Suivant C. Kittel [36], l'intégration donne :

$$\bar{x} = -\frac{3\,k\,T\,a_3}{4\,a_2^2} \tag{19}$$

La forme de E_p impose $a_3 < 0$, d'où $\bar{x} = \xi > 0$, il en résulte que l'allongement ξ est proportionnel à la température T.

Le coefficient de dilatation linéaire α est :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_o}\frac{1}{\Delta T} = -\frac{3\,k\,a_3}{4\,r_o\,a_2^2} \tag{20}$$

En posant :

$$E_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \tag{21}$$

et, (voir figure 2) :

$$r_1 = r_o(1 + \varepsilon_1) \tag{22}$$

$$r_2 = r_o(1 + \varepsilon_2)$$

$$\hat{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1^3 - \varepsilon_2^3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_1\,\varepsilon_2 + \varepsilon_2^2 \tag{23}$$

C. Zwikker [33] démontre que :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m + n + 3}{4}\,\hat{\varepsilon}^2 \tag{24}$$

où $\bar{\varepsilon}$ est la valeur moyenne de ε.

Comme $\hat{\varepsilon}^2$ est proportionnel à la chaleur spécifique et $\bar{\varepsilon}$ à la dilatation linéaire, il est dé-

montré que le coefficient de dilatation linéaire α est proportionnel à la chaleur spécifique C_v (chaleur spécifique à volume constant rapportée à une molécule/gramme). L'expression quantitative de cette conclusion est la loi de Grüneisen :

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{3 V K} \tag{25}$$

où $\gamma = \frac{m + n + 3}{6}$, K le coefficient de compressibilité : $\frac{1}{V} \cdot \frac{d V}{d p}$, V étant le volume d'une molécule/gramme et p la pression. Une expression moins particularisée de γ est donnée par C. Kittel :

$$\gamma = - \frac{V}{\vartheta} \frac{d \vartheta}{d V} \tag{26}$$

où ϑ est la température de Debye.

La loi de Grüneisen s'applique aux cristaux simples comme ceux des métaux. Il semble que des anomalies se trouveront simultanément dans la courbe de dilatation et dans celle de la chaleur spécifique. Cependant, les anomalies dues à la transformation ordre-désordre et au magnétisme doivent être traitées à part, car dans les calculs ci-dessus il n'a été question que d'énergie de liaison E_p.

Il y a lieu de remarquer que ce qui précède n'est pas en toute rigueur immédiatement applicable aux composés considérés dans ce travail. En effet, ceux-ci comportent divers types d'ions : O^{--}, Fe^{+++} et Li^{+}. L'énergie d'un ion dépend de sa nature et également de son environnement, donc du site cristallographique où il se trouve. Cependant, quoique le cas général n'ait pas été traité, il est admis que les résultats ci-dessus peuvent servir à la description de l'allure générale du phénomène de dilatation.

III. 3. 3 - Transformation ordre-désordre.

Des calculs sur les transformations ordre-désordre dans les métaux et dans les alliages binaires sont donnés par L. Guttmann [37], Y. Rocard [34], C. Zwikker [33], C. Kittel [36], R.C. Evans [38]. Des analyses quantitatives du phénomène d'ordre - désordre dans les composés du type Li_2O ; 5 Fe_2O_3 sont abordés par Van Santen [58], Bertaut [61], Delorme [60] et Vervey [59].

De toute façon, les phénomènes de transition ordre - désordre sont complexes et leur examen détaillé nécessiterait un ouvrage spécial. Ne déterminant pas la nature du matériau, la transformation ordre-désordre n'affecte que la répartition des ions Li et Fe dans les sites octaèdriques B. La transformation ordre-désordre n'est pas d'emblée totale. En effet, en premier lieu, il y a destruction de l'ordre à longue distance. Cette destruction est de plus en plus prononcée jusqu'à ce que le désordre total soit établi.

D'autre part, l'ordre et le désordre correspondent à deux états d'énergie différents : en principe le désordre correspond à l'état d'énergie le plus élevé. Il faut s'attendre pour ces deux états à trouver des coefficients de dilatation différents et une brusque variation de ce coefficient à la température de transformation.

III. 3. 4 - Appareillage de mesures.

Les mesures de dilatation thermique ont été effectuées à l'aide d'un dilatomètre Chevenard-Adamel.

Cet appareil comprend une amplification mécanique et un enregistrement des courbes sur un enregistreur MECI. Le coefficient d'amplification mécanique donné par le constructeur est 350. La mesure de la température de l'échantillon est effectuée grâce à un couple platine - platine rhodié, dont la soudure chaude est introduite dans un logement pratiqué dans l'échantillon.

Les échantillons utilisés avaient 6 mm de diamètre et 50 mm de longueur. Ils étaient disposés dans un tube de silice muni d'un fond plat et étaient en contact avec un poussoir en silice.

Des contrôles périodiques étaient pratiqués afin d'éviter des erreurs dues aux changements de l'état cristallin de la silice entraînant des modifications de son coefficient de dilatation.

La vitesse de la montée et la descente en température était de 150°/heure.

Le coefficient de dilatation de la silice est très faible. Il peut être pris égal à 5.10^{-7} [4]. Il n'a pas été tenu compte de ce coefficient dans les tableaux de valeurs ci-après.

III. 3. 5 - Résultats des mesures.

Les courbes $\Delta l = f(T)$ n'ont pas été reproduites dans ce texte, mais ont servi à définir les résultats exposés et discutés ci-après. Les figures 5, 6, 7 donnent les courbes type de $\Delta l = f(T)$ respectivement des systèmes A : (Li_2O - Fe_2O_3) ; B : (Li_2O ; 5 Fe_2O_3 - ZnO ; Fe_2O_3) et C : (Li_2O ; 5 Fe_2O_3 - Li_2O ; 5 Al_2O_3). Sur ces courbes ont été définis les paramètres dont les valeurs en fonction de la composition sont donnés dans les tableaux 11, 12 et 13.

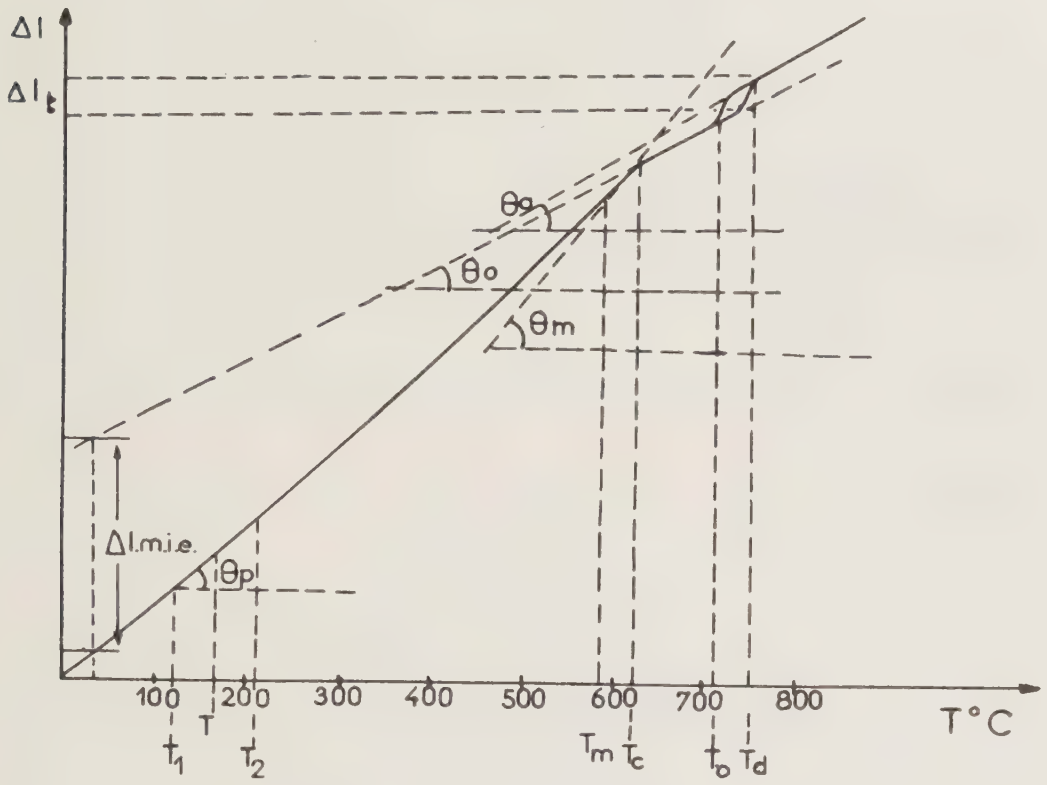


Figure 5 - Variation de longueur ΔL du ferrospinelle de lithium en fonction de la température T en °C.

Les valeurs des coefficients de dilatation α sont données par :

$$\alpha = \text{tg}\ \vartheta = \frac{1}{l}\ \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot \frac{1}{350} = \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot 5{,}72.10^{-5} \qquad (26)$$

Les valeurs de α (T) ont été prises, par exemple, pour T = 150°C entre 100 et 200°C, donc ce sont des coefficients moyens. Autrement dit : $T_2 - T_1 = 100$°C et $T = \frac{T_2 + T_1}{2}$.

Les figures 8, 9 et 10 représentent des courbes de α en fonction de la température T °C des systèmes A, B et C.

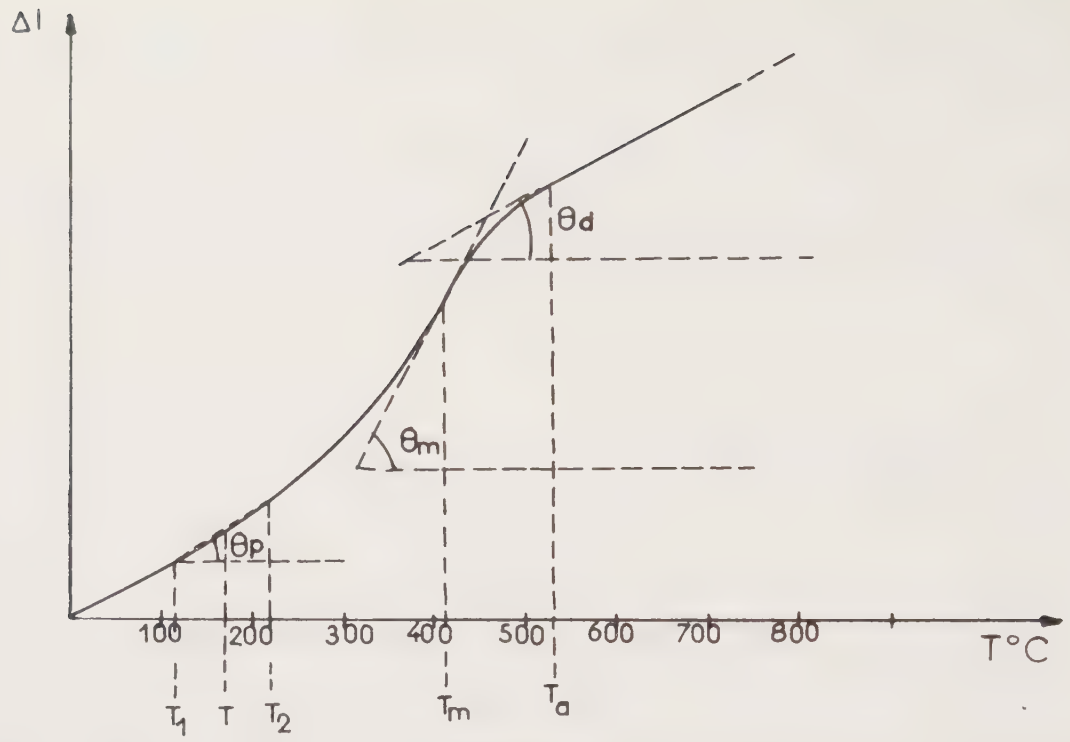


Figure 6 - Variation de longueur Δ L des ferrospinelles mixtes de lithium et de zinc en fonction de la température T en °C.

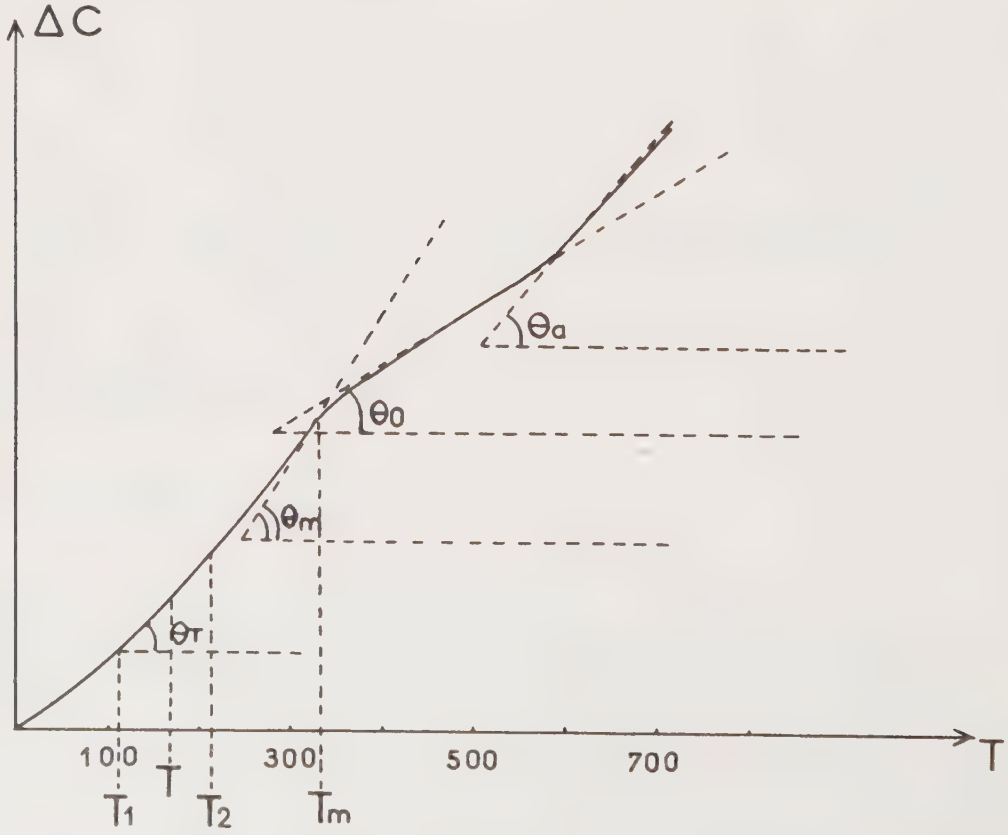


Figure 7 - Variation de longueur Δ L des ferrospinelles de lithium substituées (ions Al) en fonction de la température T en °C.

Tableau 11

Système A :

x	T=50 α m 10^{-6}	T=150 α m 10^{-6}	T=250 α m 10^{-6}	T=350 α m 10^{-6}	T=450 α m 10^{-6}	T °C	α_m 10^{-6}	α_o 10^{-6}	T_c °C	T_o °C	T_d °C	α_a 10^{-6}	$\frac{\Delta l_t}{l}\frac{1}{350}$ 10^{-6}
-0,3	8,6	9,7	10,95	11,8	13	620	29,5	13	660	700	760	13,9	Faible
-0,2	8,6	9,7	10,9	11,8	13	620	16,8	13	650	700	760	14,8	Faible
-0,1	8,35	9,3	10,3	11,4	12,8	610	16,7	13	640	720	740	15,5	375
0	8,6	9,7	10,9	11,8	13	600	18,4	12,9	630	-	-	14,7	-
0,1	8,6	9,7	10,9	11,8	13	600	17,4	12,7	630	685	715	14,3	185
0,2	8,7	9,1	10,5	11,6	12,5	600	15,5	13,1	630	700	740	14,3	280
0,3	8,7	9,1	10,5	11,6	12,5	600	15,7	13,6	640	710	720	14,6	285
0,4	8,6	9,7	10,9	11,8	13	600	17,6	14,4	640	680	730	15,1	205
0,5	8,5	9,7	11,3	12,2	13	600	17,7	14,4	630	710	720	15,4	195
0,6	9,1	10,5	12,5	13,8	13,9	600	18	16,4	640	720	760	16,1	235
0,7	9,1	10,5	12,5	13,8	13,9	600	19,9	16,7	630	715	760	18,2	195
0,25	11,7	12,6	13,5	15,6	16,2	580	20,4	-	630	720	760	17,9	125
0,8	14,3	15,7	16,7	18,6	18,7	580	24,2	-	-	-	-	18,8	-

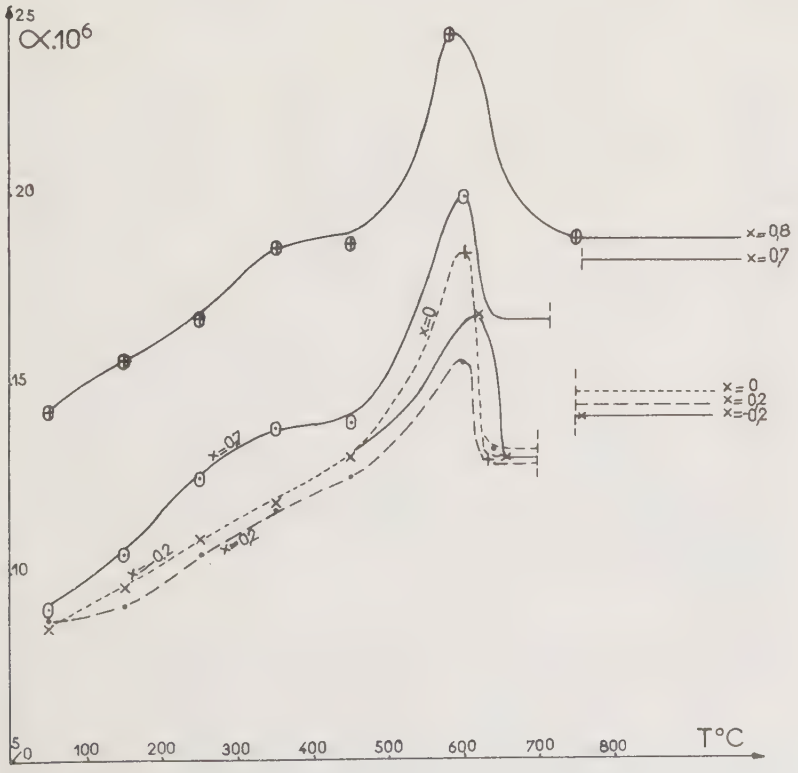


Figure 8 - Coefficient de dilatation α défini dans le texte en fonction de la température T des composés Li^2O 5 (1-x) Fe^2O^3.

Tableau 12

Système B :

x	T = 50 α m 10^{-6}	T=150 α m 10^{-6}	T=250 α m 10^{-6}	T=350 α m 10^{-6}	T=450 α m 10^{-6}	T_m °C	α_m 10^{-6}	α_a 10^{-6}	T_a °C
0	8,2	9,6	11	12	13	620	20,8	14	630
0,1	8,6	9,7	10,9	13	13,4	550	19,7	13,5	610
0,2	7,8	9,7	10,7	12,4	-	450	15,5	13,1	600
0,3	8,1	9,6	11,1	12,5	-	410	12,6	12,4	600
0,4	8,8	9,8	11,1	-	12,3	350	12,6	12,1	600
0,5	8,4	9,2	10,6	11	11,7	-	-	11,7	600
0,6	8,6	9	10,3	10,9	11,5	-	-	11,2	600
0,7	7,3	8,8	9,1	9,7	10,8	-	-	10,3	600
0,8	7,2	8,1	8,9	9,2	9,5	-	-	9,3	600
0,9	6,6	7,5	8,4	8,6	9,7	-	-	9,2	600
1	6,6	7,4	7,9	8	8,6	-	-	8,9	600

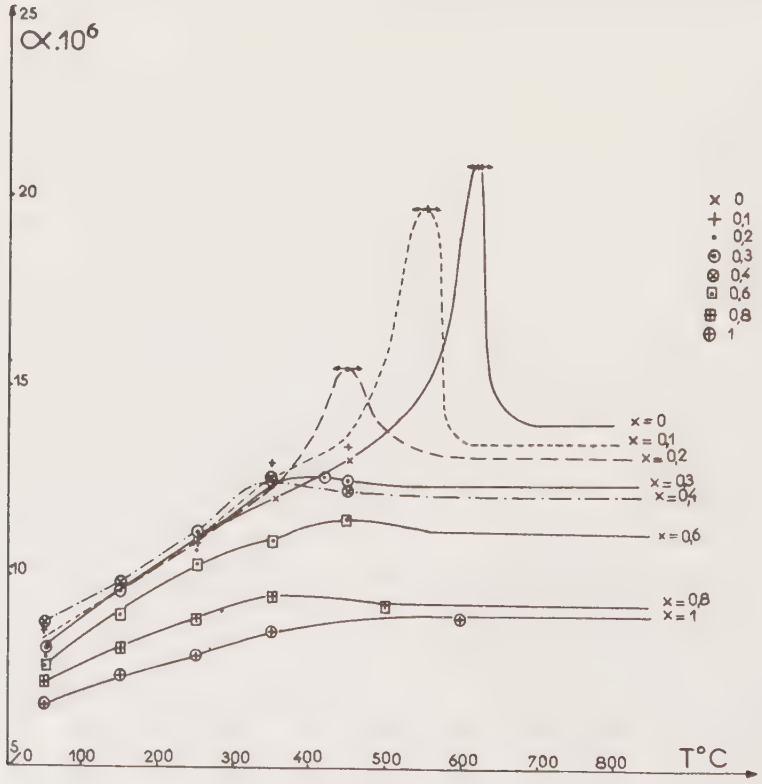


Figure 9 - Coefficient de dilatation α défini dans le texte des ferrospinelles $\frac{1}{4}(1-x)$ (Li^2O; 5 Fe^2O^3), x(ZnO Fe^2O^3).

Tableau 13

Système C :

x	T=50 α m 10^{-6}	T=150 α m 10^{-6}	T=250 α m 10^{-6}	T=350 α m 10^{-6}	T_m	α_m 10^{-6}	α_o 10^{-6}	α_a 10^{-6}
0,1	6,9	9,2	9,9	11,1	530	15	-	14
0,2	7,6	9	10,4	11,8	430	14,4	-	13,7
0,3	6,6	9,3	9,9	11,2	-	-	10,7	13,7
0,4	6,9	9	9,7	9,9	-	-	10,7	14,1
0,5	6	6,2	8,5	9,1	-	-	10,1	12,1
0,6	6,4	7,6	8	8,9	-	-	10	9,3
0,7	5,6	7,1	7,7	8,4	-	-	9,5	9,5
0,8	5,1	6,1	6,6	7,8	-	-	-	8,9
0,9	5	5,5	6,8	7,4	-	-	-	8,4
1	5,6	4,5	7,3	8	-	-	-	8,5

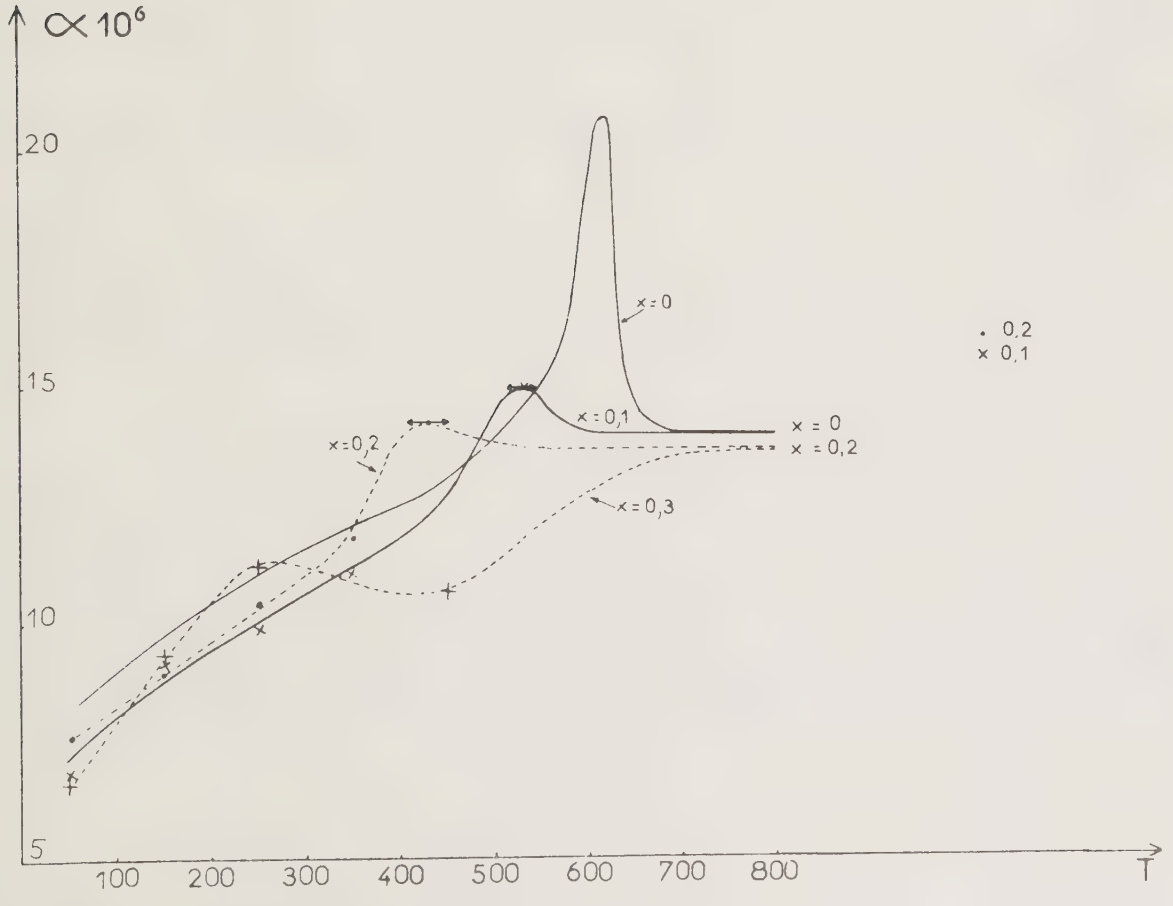


Figure 10 - Coefficient de dilatation α défini dans le texte en fonction de la température T des ferrospinelles Li^2O, 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3].

III. 3. 6 - Discussion des résultats des mesures.

Dans le système A : (Li_2O - Fe_2O_3) a été trouvée l'anomalie attribuée par E. Kato [21] à la transformation ordre-désordre. Cette anomalie se produit entre $T_o \sim 700°C$ et $T_d \sim 750°C$. Elle consiste en une boucle dans la courbe $\Delta l = f(T)$, (figure 5). D'après E. Kato, la largeur de cette boucle diminue d'autant plus que la matière est plus ordonnée. Donc, la température de transformation ordre-désordre vraie serait voisine de la moyenne entre T_o et T_d, c'est-à-dire de l'ordre de 725°C, ce qui est en assez bon accord avec la valeur 750°C, trouvée par E. Kato [21]. Par incidence, ce résultat confirme que la figure de E. Kato est erronnée et c'est le chiffre de son texte qui est à retenir.

Une seconde anomalie apparaît à une température T_m égale en moyenne à 610°C ; consistant en un maximum de α (T).

Une troisième anomalie apparaît à une température de 630°C. Elle consiste en un point quasi anguleux de la courbe $\Delta l = f(T)$.

Entre la température ambiante et T_c, α varie.

Entre T_c et T_o, $\alpha = \alpha_o$ est constant.

Pour $T > T_d$, $\alpha = \alpha_a$ est également constant, mais en général, diffère nettement de α_o, (voir tableau 11 et figure 8). Le plus souvent, $\alpha_a > \alpha_o$. Comme pour les métaux, la variation de α et son maximum peuvent être liés à l'existence du magnétisme. En effet, la forme de la courbe (figure 4), dépend de l'énergie totale et évolue en fonction de la température T avec l'énergie d'échange et peut être avec le moment M ou avec son coefficient de température $\frac{1}{M} \cdot \frac{dM}{dT}$. Cependant, une difficulté surgit pour interprêter la courbe de $\alpha = f(T)$ pour $x = 0,8$, c'est-à-dire pour le composé à structure Na Cl : Li_2O Fe_2O_3. En effet, ce dernier n'est pas ferrimagnétique, et pourtant un maximum de α existe entre 580 et 600°C. Une hypothèse plausible, serait d'admettre un arrangement antiferromagnétique des spins des ions Fe^{+++} dans la structure Na Cl. Cependant une étude plus poussée serait désirable pour vérifier cette hypothèse.

Le coefficient de dilatation propre à la structure spinelle du composé Li_2O ; 5 Fe_2O_3 pourrait être celui de la phase ordonnée : α_o que l'on trouve entre T_c et T_o. Au-dessus de T_d, α_a serait le coefficient de dilatation de la phase désordonnée. Cependant, le désordre ne s'établirait que progressivement, il est assez surprenant de trouver α_a constant.

En ce qui concerne le système B : $\left(\frac{1}{4}\ (Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3),\ ZnO\ Fe_2O_3\right)$ plusieurs faits significatifs sont relevés. Tout d'abord de $x = 0$ à $x = 0,4$, α présente un maximum, à une température voisine du point de Curie. Avant le maximum, α ne fait que croître avec la température. Après le maximum, $\alpha = \alpha_a$ = constante. Les valeurs de α_a ont été portées en fonction de x dans la figure 11. Il apparaît que α_a décroît linéairement lorsque x croît, à part une anomalie pour x 0,6. Evidemment, tout cela est lié à la forme de la courbe de la figure 4.

Il y a lieu de remarquer que dans cette série de matériaux, la boucle de la courbe $\alpha = f(T)$ au voisinage de la température ordre-désordre n'a pas été retrouvée pour $x = 0$.

Dans le système C, (tableau 13 et figure 10), la situation est en gros la même que celle du système B. Cependant, α_a présente une anomalie pour $0,4 < x < 0,6$ que l'on voit figure 12.

En conclusion de ce chapitre, il est possible de dire que des coefficients de dilatation des systèmes A, B et C ont été déterminés. Des anomalies ont été trouvées. L'une paraît être liée à la transformation ordre-désordre, d'autres aux propriétés magnétiques où, vraisemblablement, la magnétostriction isotrope d'échange joue un rôle (Cf L. Néel [32]). Il est vérifié, ce que dit d'ailleurs L. Néel, que l'étude quantitative de ces phénomènes pose des problèmes ardus, ne paraissant pas encore avoir été correctement résolus. Cependant un essai de calcul concernant l'énergie de magnétostriction isotrope d'échange sera effectué dans le chapitre consacré à la discussion.

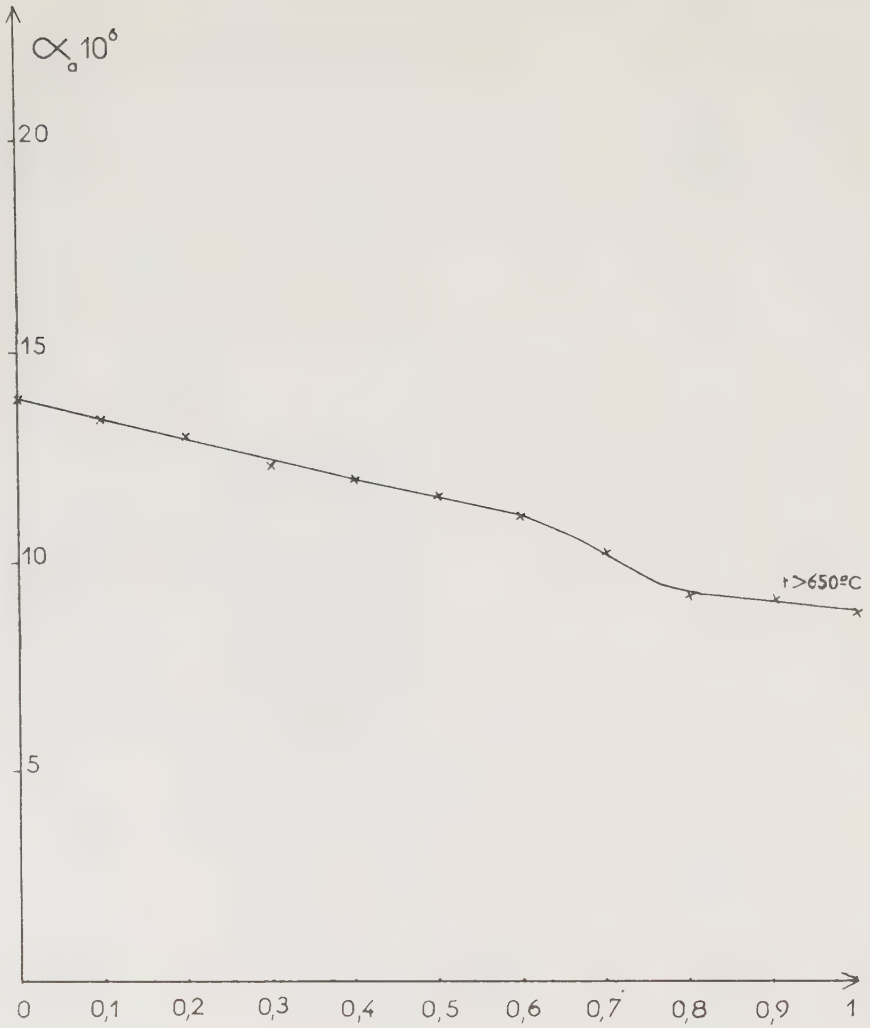


Figure 11 - Coefficient de dilatation α en fonction de x des composés : $\frac{1}{4}$ (1-x) (Li_2O 5 Fe_2O_3), x ($ZnO\,Fe_2O_3$) à T > 650 °C.

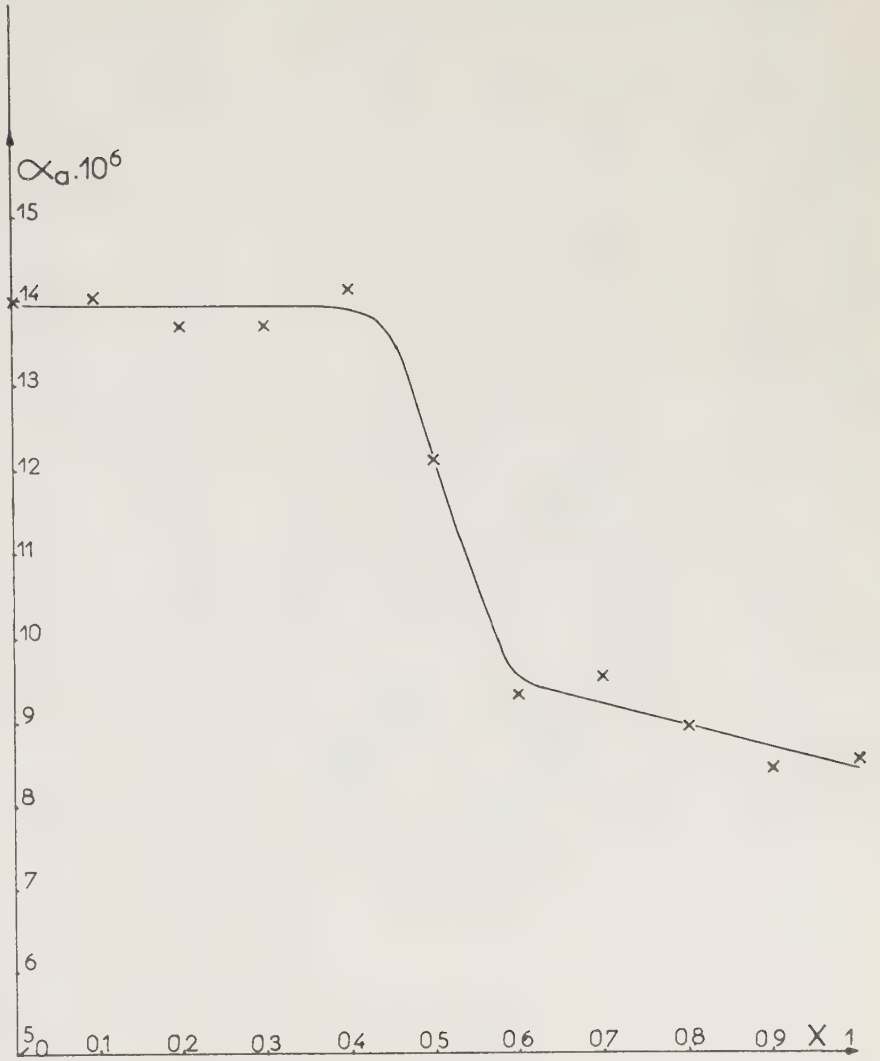


Figure 12 - Coefficient de dilatation α en fonction de x des composés : (1-x) (Li_2O 5 Fe_2O_3), (x) (Li_2O 5 Al_2O_3) à T > 700 °C.

III.4 - ETUDE DES MOMENTS A SATURATION σ ET DES POINTS DE CURIE ϑ_c -

III.4.1 - Principe de la mesure.

Le principe de la mesure adopté est celui décrit par P. Weiss et R. Forer [39] ou par R. Pauthenet [40].

III.4.2 - Particularités de l'appareillage de mesures.

Etant donné la taille moyenne de l'électro-aimant disponible, dont l'entrefer avait 48 mm de diamètre et 20 mm de largeur, l'appareillage et la méthode ont été quelque peu modifiés.

En effet, il n'a pas été possible d'adopter la méthode dite d'extraction axiale [39, 40]. La méthode utilisée pourrait être désignée par "méthode d'introduction latérale", l'échantillon étant introduit brusquement dans l'entrefer latéralement au lieu d'en être extrait à travers un canal pratiqué au centre de l'une des pièces polaires.

Le dispositif adopté présente un avantage du fait que le four et le système de réfrigération destinés au relevé de la courbe du moment en fonction de la température $\sigma = f(T)$, se trouvent en dehors de l'entrefer.

Des précautions ont été prises pour que la température de l'échantillon reste suffisamment constante au cours de l'intervalle de temps nécessaire à la mesure.

III.4.3 - Mesures des températures.

La température de l'échantillon était mesurée à l'aide de deux couples thermoélectriques et d'un millivoltmètre-potentiomètre AOIP. Lors des mesures aux températures supérieures à l'ambiante, on a utilisé des couples "chromel-alumel" traversant la paroi du four et dont la soudure était en contact avec l'échantillon.

Par contre, au cours des mesures aux températures inférieures à l'ambiante, un couple "cuivre-constantan" était solidaire du chariot et restait en contact avec l'échantillon pendant la durée de la mesure.

Les couples thermoélectriques étaient vérifiés au cours des travaux en les comparant à des couples étalonnés avec une précision de 0,2 °C par le Laboratoire des Arts et Métiers.

L'erreur maximum de la mesure des températures, compte tenu de l'erreur d'étalonnage et des erreurs de lecture, a été estimée à ± 2 °C.

Les basses températures étaient obtenues à l'aide d'azote liquide de qualité "R" contenant moins de 1 % de O_2. D'après le fournisseur : la Compagnie Air Liquide, la température d'ébullition de cet azote est - 195 ± 0,3 °C à une pression atmosphérique de 760 mm de mercure.

Etalonnage du champ dans l'entrefer de l'électro-aimant.

Le champ dans l'entrefer de l'électro-aimant a été étalonné en fonction du courant, à l'aide d'un appareil à rotor A.E.G. d'une précision de 1 %.

III.4.4 - Schéma de l'appareillage de la mesure des moments.

Le schéma est représenté figure 13 a.

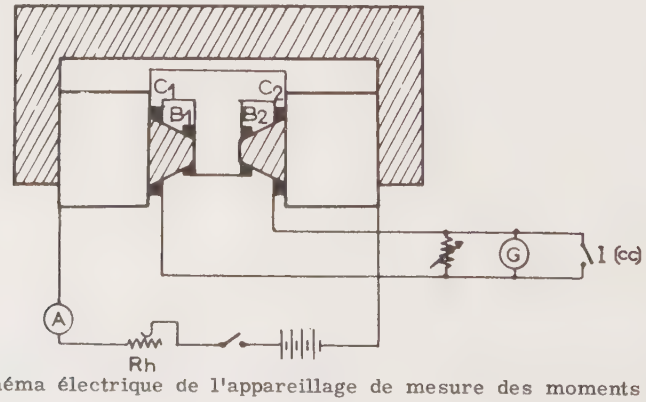


Figure 13a - Schéma électrique de l'appareillage de mesure des moments magnétiques.

Les deux bobines de mesure B_1 et B_2 sont connectées en série de même que les bobines de compensation C_1 et C_2. Les deux ensembles de bobines sont connectés en opposition. La figure 13 b donne la forme et les dimensions des pièces polaires, les dimensions des bobinages collecteurs et le nombre de spires, N_1 et N_2 de ces bobines.

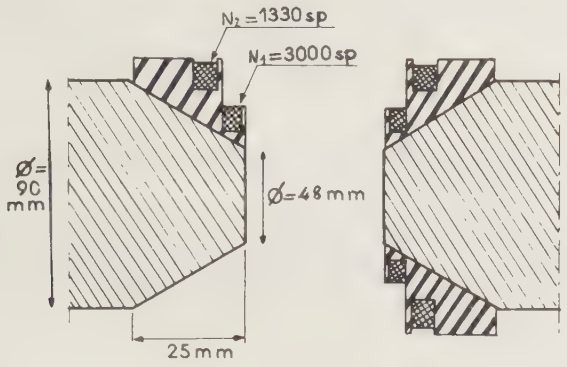


Figure 13b - Coupe schématique des pièces polaires et des bobines collectrices.

Deux boîtes de résistances AOIP, de 1 000 à 11 000 ohms sont branchées en parallèle sur les bornes du galvanomètre de mesure G (SEFRAM, type ST 1 BD [1]) aux bornes duquel se trouve un interrupteur de court-circuit I.

Ce galvanomètre n'est pas un véritable galvanomètre balistique. En effet, son cadre mobile est à faible inertie, immergé, de sorte qu'il fonctionne plutôt comme fluxmètre. La déviation lors de l'introduction de l'échantillon est très rapide, mais le passage par le maximum de déviation est assez lent pour permettre des lectures commodes. Le choix de cet appareil a contribué à la réalisation des conditions de mesures telles que la température de l'échantillon ne change pas d'une manière appréciable au cours de la durée effective de la mesure, c'est-à-dire jusqu'à la lecture du maximum de déviation.

III. 4. 5 - Etalonnage de l'appareil pour la mesure des moments à saturation.

L'étalonnage a été effectué à l'aide de fer électrolytique pur recuit sous hydrogène à 850 °C pendant 8 heures.

La valeur du moment σ UEM CGS/gramme à 20°C du fer est égale à 218, d'après Bozorth [41]. Les pièces de fer pur ont été découpées de telle sorte que pour chaque valeur de R (figure 5), la déviation du galvanomètre G soit supérieure à 100 divisions, (l'échelle du galvanomètre comporte 300 div.). Ainsi l'appareil était étalonné avec plusieurs sensibilités et il était possible de choisir la sensibilité correspondant à plus de 100 mm de déviation dans tous les cas d'expériementation.

La précision était pratiquement limitée par celle de la lecture des déviations du "spot" lumineux, estimée à 0,5 divisions. Donc, pour 100 divisions de déviation, l'erreur de lecture est de 5.10^{-3}. Compte-tenu de l'étalonnage et de la mesure proprement dite, l'erreur relative finale de la mesure a été estimée inférieure à 10^{-2}.

---

(1) La résistance interne de ce galvanomètre est de 700 Ω, la résistance critique extérieure supérieure à 50 KΩ et la pseudo-période est de 14 secondes.

III. 4. 6 - Conditions de la mesure des moments à saturation à température fixe.

En toute rigueur, le moment à saturation à une température fixe est obtenu en extrapolant aux champs infinis $H \longrightarrow \infty$ c'est-à-dire $\frac{1}{H} \longrightarrow 0$, les valeurs des moments mesurés à diverses valeurs de champ.

On peut utiliser dans ce cas la relation empirique de Becker et Döring [42] :

$$\sigma = \sigma^{\infty} \frac{1}{T} \left[1 - \frac{a_o}{H} - \frac{b_o}{H^2} - \frac{c_o}{H^3} \cdots \right] \qquad (27)$$

En général, seuls les termes en $\frac{1}{H}$ et $\frac{1}{H^2}$ sont considérés.

Cependant, dans les cas les plus importants de ce travail, il a été vérifié qu'entre H = 4000 et H = 16 000 œrsteds, la variation du moment était inférieure à l'erreur de mesure. Par conséquent, pour des raisons pratiques, telles que la durée des mesures, et l'échauffement des bobines de l'électro-aimant, la valeur du champ de mesure a été fixée à 7 000 œrsteds, sauf dans des cas particuliers précisés par la suite.

III. 4. 7 - La détermination des moments à saturation à 0°K.

D'après Bozorth [41], Bloch a utilisé la théorie des ondes de spins pour déterminer une loi valable aux basses températures (et appliquée aux métaux ferromagnétiques) :

$$\sigma_s = \sigma_o (1 - AT^{3/2}) \qquad (28)$$

Cependant, dans des cas comme le nickel, la loi empirique :

$$\sigma_s = \sigma_o (1 - A' T^2) \qquad (29)$$

paraît être bien vérifiée.

III. 4. 8 - La détermination des points de Curie et des moments à saturation à 0° K.

Les points de Curie ont été déterminés par une extrapolation de la courbe $\sigma(T)$ vers l'axe des températures T. Cette extrapolation n'est pas toujours possible et la courbe $\sigma(T)$ au voisinage du point de Curie peut mal s'y prêter ou dépendre du champ H de mesure ([41] p. 717).

Dans le présent travail, les moyens disponibles n'ont permis des mesures que jusqu'à la température d'ébullition de l'azote liquide, (pression atmosphérique normale très voisine de 760 mm de mercure), correspondant comme il a été précisé ci-dessus à - 195°C, c'est-à-dire 78°K.

Les valeurs extrapolées à 0°K en appliquant la relation (29) sont données ci-après uniquement dans les cas où la courbe $\sigma = f(T^2)$ est une droite. L'erreur relative maximum du moment ayant été estimée à moins de 10^{-2}, l'erreur maximum sur le moment extrapolé à 0°K est estimée à moins de 2.10^{-2}.

III. 4. 9 - Résultats des mesures.

III. 4. 9. 1 - Système A : (Li_2O - Fe_2O_3).

Cette étude est axée sur la formation et sur les propriétés du composé Li_2O ; 5 Fe_2O_3. Les valeurs des moments à saturation ont été mesurés dans un champ de 7 000 œrsteds, en fonction de la température : $\sigma_{/gr} = f(T)$, pour diverses valeurs de x : - 0,3 ; - 0,2 ; - 0,1 ; 0,1 ... 0,8 (série A).

Le tableau 14 et la figure 14 donnent les momènts à saturation $\sigma_{/gr}$ extrapolés à 0°K et les points de Curie ϑ_c en °K.

Les points de Curie sont constants en fonction de x à ± 3,5 °K. La valeur moyenne de ϑ_c est de 916,5 °K.

Cependant, les déterminations les plus sûres ont porté verx x = 0, où ϑ_c = 920 °K. Il est connu (Cf. Bozorth [41]) que le point de Curie déterminé expérimentalement dépend du champ de mesure. Des déterminations dans différents champs ont eu lieu pour x = 0 et la valeur extrapolée pour un champ de mesure nul, sur la figure 15 est :

$$\vartheta_c = 905,5\ ^\circ K \pm 2\ ^\circ K$$

Cette valeur n'est en bon accord qu'avec celles de Kordes [24], de E. Kato [21.II] et de G.T. Rado [30], (Voir tableau 5).

La variation de σ_o en fonction de x est explicable de la manière suivante :

Pour x > 0, les deux composés possibles sont Li_2O ; Fe_2O_3 et Li_2O ; 5 Fe_2O_3.

Tableau 14

Substances Li_2O ; 5 (1-x) Fe_2O_3

x	σ / gr extrapolé à 0 °K	Point de Curie °K
- 0,3	58,90	915
- 0,2	66,55	917
- 0,1	67,70	915
0	68,14	920
0,1	66,30	920
0,2	64,15	920
0,3	60,25	920
0,4	57,80	914
0,5	50,90	918
0,6	43,10	917
0,7	31,35	913
0,8	12,50	913

Dans ces conditions il est possible de poser :

$$Li\,O\ ;\ 5\ (1-x)\ Fe\,O\ = (1-y)\ (Li\,O\ ;\ 5\ Fe\,O\ ) + y\ (Li\,O\ ;\ Fe\,O\ )$$

d'où :

$$y = \frac{5}{4}\ x = 1,25\ x.$$

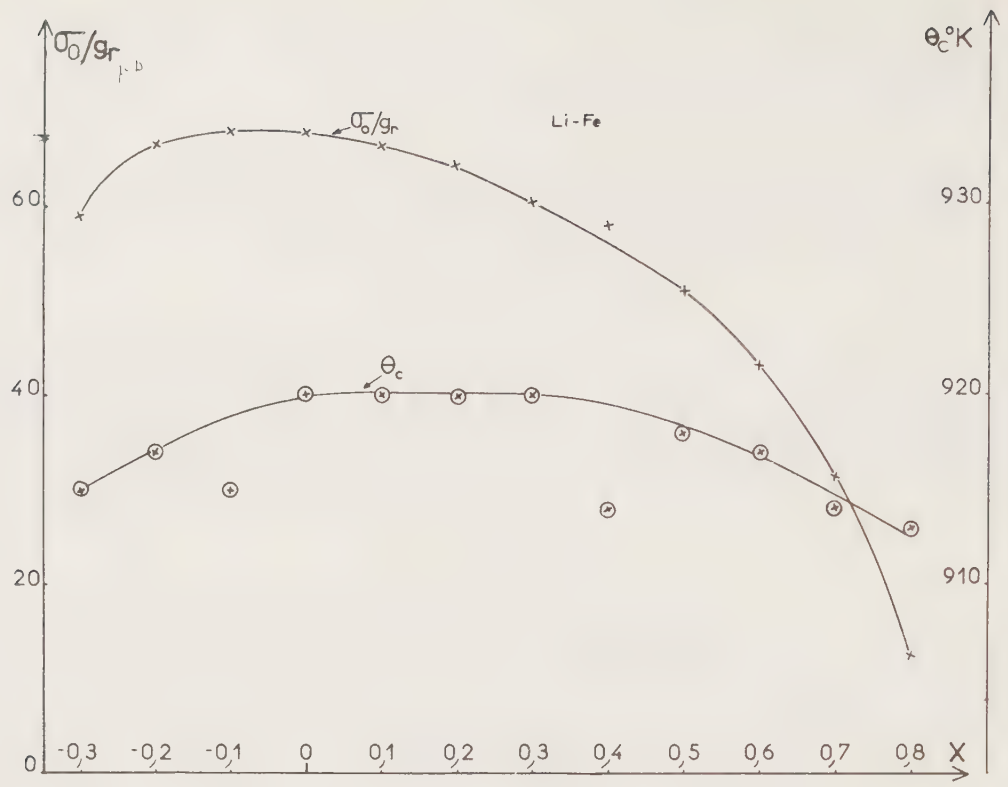


Figure 14 - Moments à saturation à 0°K et points de Curie θ_c en °K des composés : Li^2O ; 5 (1-x) Fe^2O^3 en fonction de x.

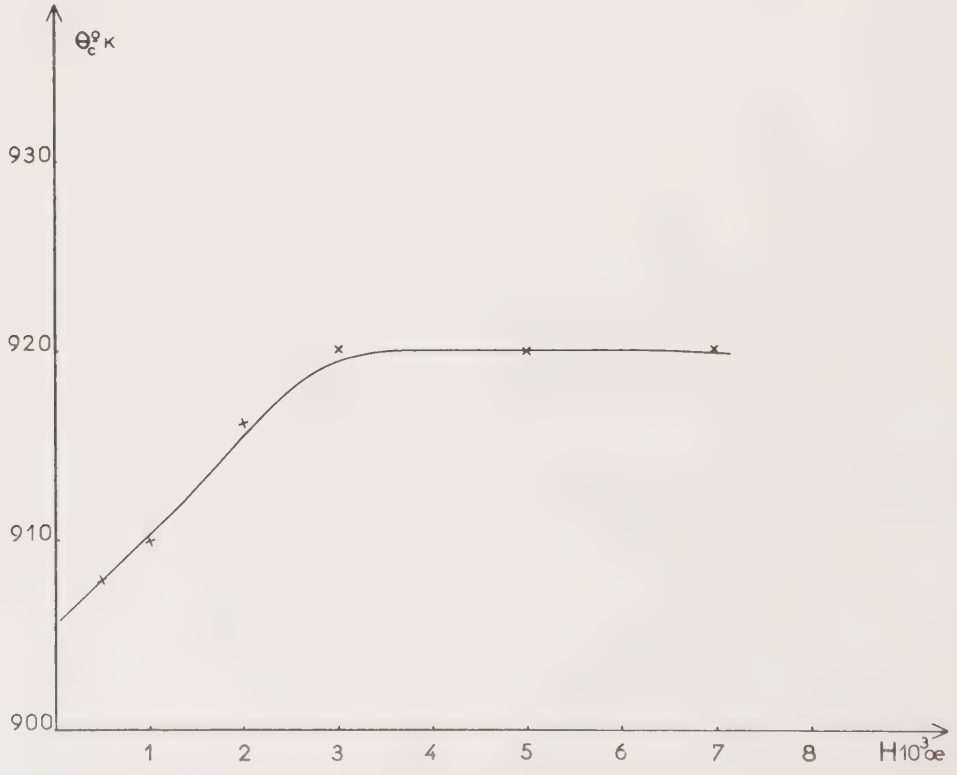


Figure 15 - Point de Curie θ_c du composé Li_2O ; 5 Fe_2O_3 en fonction du champ de mesure H.

Le tableau 15 donne les valeurs calculées du moment $\sigma_{/gr}$ dans ce cas ainsi que les moments mesurés.

Tableau 15

x	y	1-y	Li_2O Fe_2O_3 y Mol(gr)	Li_2O 5 Fe_2O_3 (1-y)Mol(gr)	Total	z % poids Li_2O ; 5 Fe_2O_3	$\sigma_{/gr}$ calculé	$\sigma_{/gr}$ mesuré
0	0	1	0	828,5	828,5	100	68,14	68,14
0,1	0,250	0,750	47,4	622	669,4	92,9	63,19	64,15
0,3	0,375	0,625	71,2	518,5	589,7	88	59,96	60,25
0,4	0,5	0,5	94,3	415	509,3	81,4	55,86	57,80
0,5	0,625	0,375	118,7	310	429,2	72,3	49,56	50,90
0,6	0,750	0,250	142,3	207	349,3	59,3	41,00	43,10
0,7	0,875	0,125	166	103,5	269,5	38,4	26,16	31,35
0,8	1	0	189,58	0	189,58	0	0	12,5

Il apparaît que les valeurs calculées, surtout pour les faibles valeurs de x sont très proches des valeurs mesurées. La figure 16 représente les résultats : la courbe a est celle de σ en fonc-

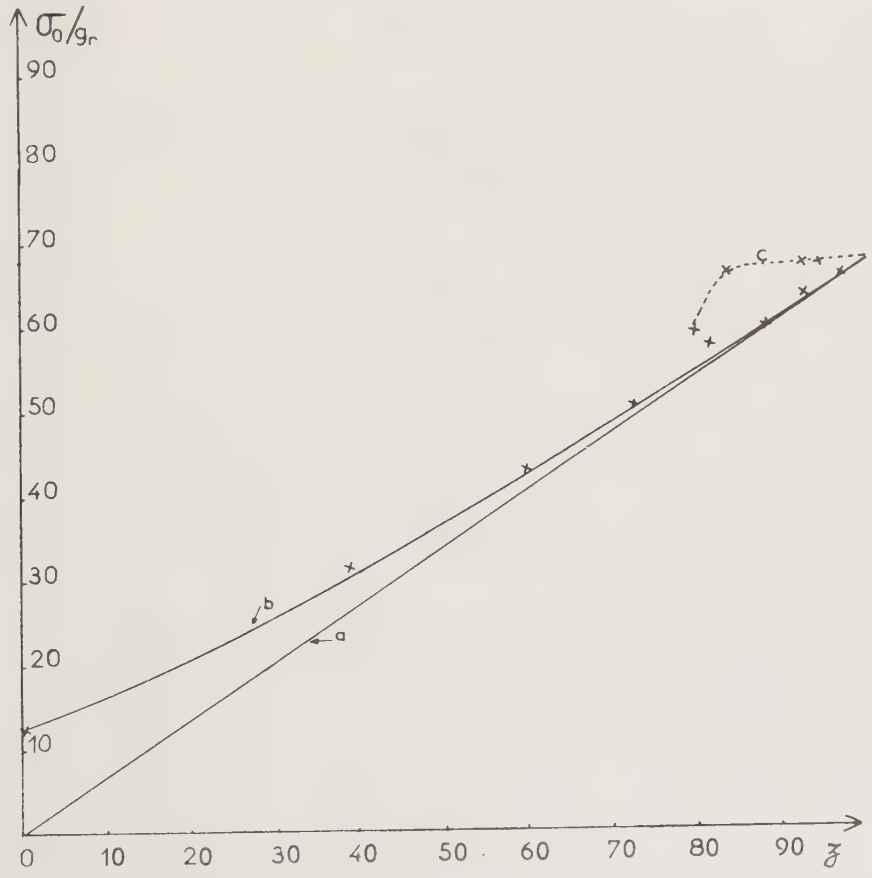


Figure 16 - Moment à saturation σ_o à 0°K des composés Li^2O ; 5 (1-x) Fe^2O^3 en fonction du pourcentage en poids z calculé de la phase Li^2O ; 5 Fe O^3.

tion de z tracée avec les points calculés et la courbe b est celle tracée avec les points mesurés. L'écart croissant pour les fortes valeurs de x (donc pour les faibles valeurs de z) peut être expliqué par le fait que le composé $Li_2O; Fe_2O_3$ se formerait plus difficilement que le composé $Li_2O; 5\ Fe_2O_3$. De ce fait, il doit exister un certain excédent de ce dernier vis à vis de la valeur théorique.

Pour $x < 0$, la situation est plus compliquée. En effet, lorsqu'il y a excès d'ions fer, ces derniers peuvent exister dans deux états : Fe^{+++} et Fe^{++}. D'autre part, l'excès d'oxyde Fe_2O_3 peut alors exister sous trois formes différentes : soit comme phase non magnétique $\alpha\ Fe_2O_3$, soit comme phase magnétique $\gamma\ Fe_2O_3$, probablement stabilisée par le ferrite de Lithium, soit encore sous la forme de magnétite (Fe^{+++}, $Fe^{++}\ Fe^{+++}\ O_4$). Ce n'est que dans le second et le troisième cas qu'il y aura augmentation du moment par gramme puisque $\alpha\ Fe_2O_3$ n'est pas magnétique. Dans le cas présent, sur le graphique 16, la courbe c, a été obtenue à partir des valeurs de $\sigma_{/gr}$ mesurées, en fonction des taux de ferrite de Lithium calculés d'après la relation :

$$Li_2O\ ;\ 5\ (1-x)\ Fe_2O_3 = Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3 + 5\ y\ Fe_2O_3\ (\alpha) \qquad (31)$$

Or, la courbe c passant au-dessus de la courbe a, une partie de cet oxyde doit se trouver sous la forme γ ou de magnétite. Bien entendu, la proportion de l'oxyde $\gamma\ Fe_2O_3$ ou de magnétite peut varier d'une préparation à une autre.

Pour $x = 0$, le calcul de σ_{μ_B} donne :

$$\sigma_{\mu_B} = 2,527 \pm 0,04. \qquad (32)$$

Dans d'autres séries préparées à 1 100°C, théoriquement dans les mêmes conditions nominales on a :

$$\sigma_{\mu_B} = 2,540$$

et : (33)

$$\sigma_{\mu_B} = 2,501$$

ce qui, compte tenu des erreurs de mesures permet d'adopter la valeur :

$$\sigma_{\mu_B} = 2,5 \qquad (34)$$

Le moment à saturation du composé correspondant à $x = 0$ évolue avec la température de frittage.

Le tableau 16 donne les valeurs du moment σ_o sur des préparations ayant subi diverses températures de frittage.

Tableau 16

Série	T de Synthèse °C	$\sigma_{/gr}$	σ_o
C_2	1050	66,7	2,473
A_1	1100	68,14	2,527
A_2	1100	68,5	2,540
B_1	1100	67,45	2,501
B_2	1200	71,15	2,638
C'_2	1200	68,56	2,542
C'_2 bis	1300	54,20	2,010
C'	1300	55,90	2,073

La figure 17 donne le moment σ_o en fonction de la température de frittage pour $x = 0$.

Bien entendu, ces données ne sont valables que dans les conditions de préparation précisées ci-dessus.

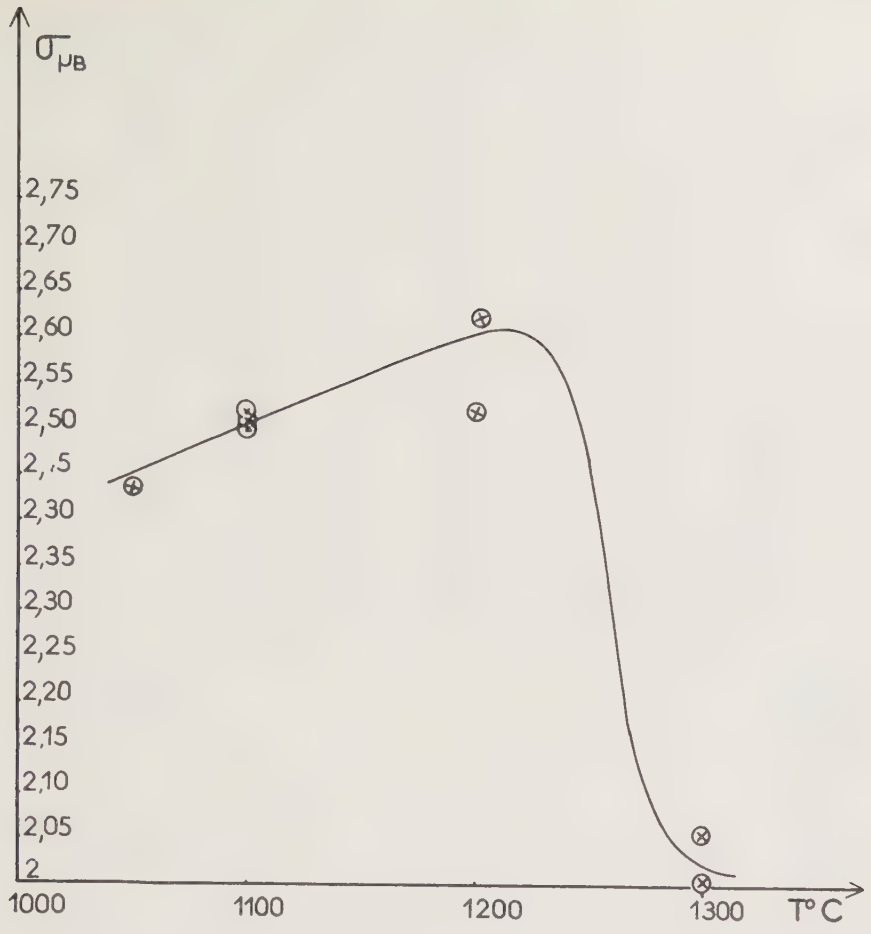


Figure 17 - Moment à saturation à 0 °K du composé Li^2O ; 5 Fe^2O^3, en fonction de la température de synthèse (1er essai).

Ces résultats incitent à conclure que la formation du ferrite de Lithium se fait de la manière suivante lorsque la température de frittage croît : Tout d'abord une partie des composants CO_3 Li_2 et Fe_2O_3 réagissent pour former le composé Li_2O ; 5 Fe_2O_3. Le moment croît progressivement pour atteindre la valeur normale lorsque tous les composants sont combinés. Cela se passe vers 1 100°C. Au-delà, une certaine décomposition intervient et une partie de l'oxyde de fer Fe_2O_3 passe à l'état γ Fe_2O_3 et de magnétite. Le moment passe alors par un maximum. Ensuite, la température croissant, une partie de fer passe à l'état de α Fe_2O_3, ou Fe O, ce qui paraît être étayé par le fait qu'au-dessus de 1 300°C, le moment est de l'ordre de 2.

III. 4. 9. 2 - Système B : $\frac{1}{4}$ (Li_2O ; 5 Fe_2O_3), ZnO Fe_2O_3.

Les moments à saturation $\sigma_o/_{gr}$ extrapolés à 0°K et les points de Curie ϑ_c en °K des séries :

B_1 : (1-x) $\frac{1}{4}$ (Li_2O ; 5 Fe_2O_3), x (ZnO Fe_2O_3) fritté à 1 100°C ;

B_1' : (1-x) $\frac{1}{4}$ (Li_2O ; 5 Fe_2O_3), x (ZnO Fe_2O_3) fritté à 1 200°C ;

B_2 : (1-x) $\frac{1}{4}$ (Li_2O ; Fe_2O_3), x (0,935 ZnO 1,025 Fe_2O_3) fritté à 1 200°C

ont été représentés figures 18, 19 et 20. Les tableaux 17, 18 et 19 donnent les moments $\sigma_{o/gr}$ et les points de Curie ϑ_c °K en fonction de x.

Tableau 17 (B_1)

Série B_1		
x	$\sigma_{o/gr}$	ϑ_c °K
0	67,45	908
0,1	84,65	839
0,2	100,15	777
0,3	112,25	718
0,4	113,35	656
0,5	103,95	579
0,6	84,40	544
0,7	62,25	489
0,8	31,80	424
0,9	11,80	245
1	6,40	200

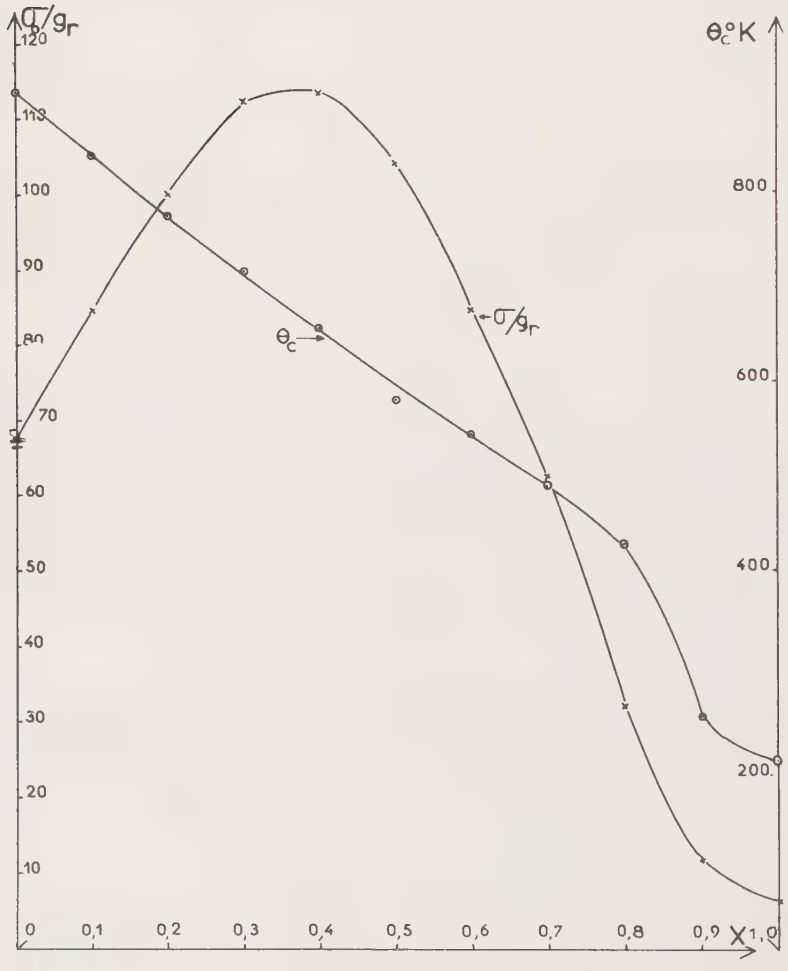


Figure 18 - Moment à saturation σ_o à 0 °K et θ_c en fonction de x des composés : $\frac{1}{4}$ (1-x) [Li^2O ; 5 Fe^2O^3], x(Zn O, Fe^2O^3)(Température de synthèse 1 100°C).

Tableau 18 (B_1')

	Série B_1'	
x	$\sigma_{o/gr}$	ϑ_c °K
0	70,30	905
0,1	85,65	839
0,2	101,00	786
0,3	111,25	713
0,4	110,90	670
0,5	101,80	620
0,6	84,95	590
0,7	64,55	510
0,8	33,80	380
0,9	9,75	260
1	5,90	220

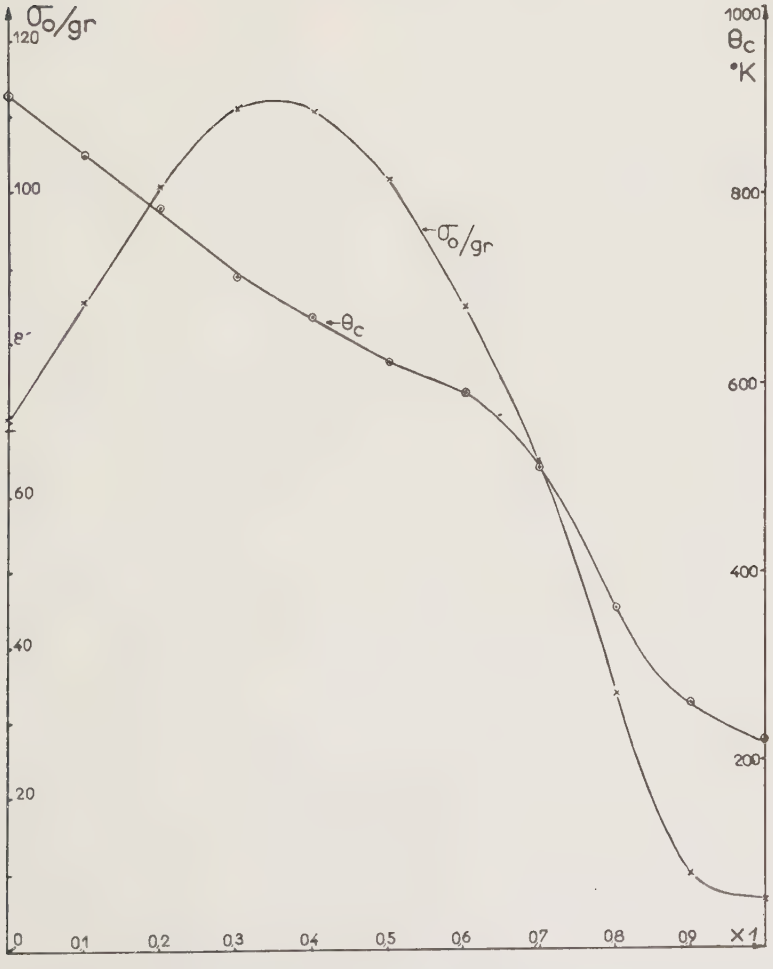


Figure 19 - Moment à saturation σ_o et point de Curie θ_c des composés $\frac{1}{4}(1-x)\,(Li^2O,\ 5\,Fe^2O^3)\,;\,x\,(ZnO\ Fe^2O^3)$. (T de synthèse : 1 200 °C).

Tableau 19

Série B_2					
x	$\sigma_{o/gr}$	ϑ_c °K	x	$\sigma_{o/gr}$	ϑ_c °K
0	71,15	898	0,45	109,33	669
0,025	75,15	890	0,5	107,68	646
0,05	78,00	874	0,55	100,78	625
0,075	83,10	864	0,6	96,09	600
0,1	85,65	846	0,65	85,97	572
0,15	94,85	823	0,7	72,94	551
0,2	102,95	788	0,75	61,64	520
0,25	108,15	761	0,8	50,50	450
0,3	109,39	740	0,85	36,19	368
0,35	110,44	726	0,9	22,72	285
0,4	111,68	700	0,95	~ 13	~ 195
			1,00	~ 10	~ 145

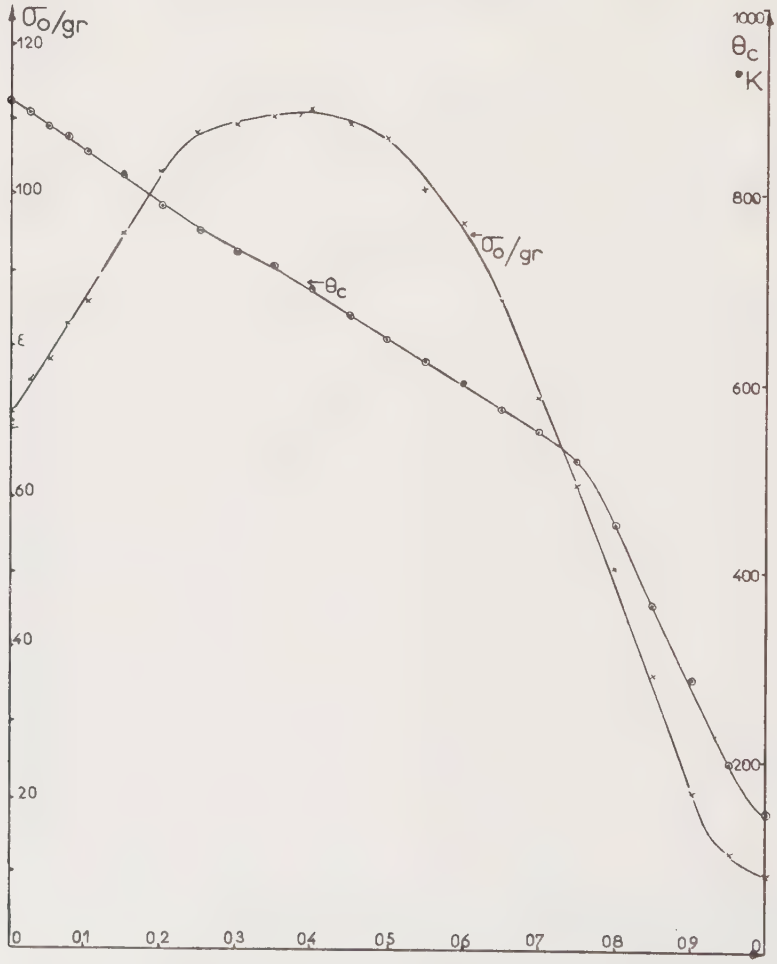


Figure 20 - Moment à saturation σ_o et point de Curie θ_c des composés : $\frac{1}{4}(1-x)(Li^2O, 5\ Fe^2O^3)\ x\ (0,935\ ZnO, 1,025\ Fe^2O^3)$. (T° de synthèse 1 200°C)

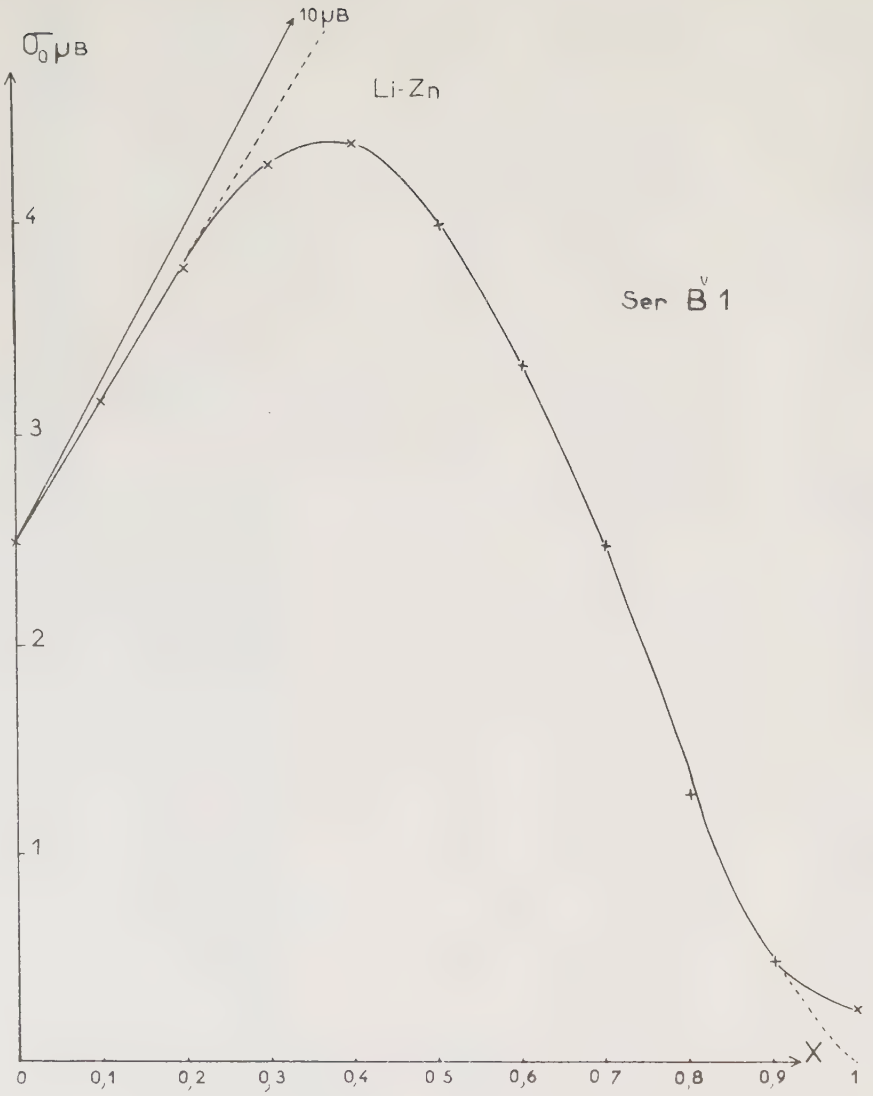


Figure 21 - Moment à saturation σ_o en magnétons de Bohr μ_B des composés : $\frac{1}{4}(1-x)(Li^2O, 5\ Fe^2O^3)\ x\ (ZnO, Fe^2O^3)$. (T° de synthèse 1 100°).

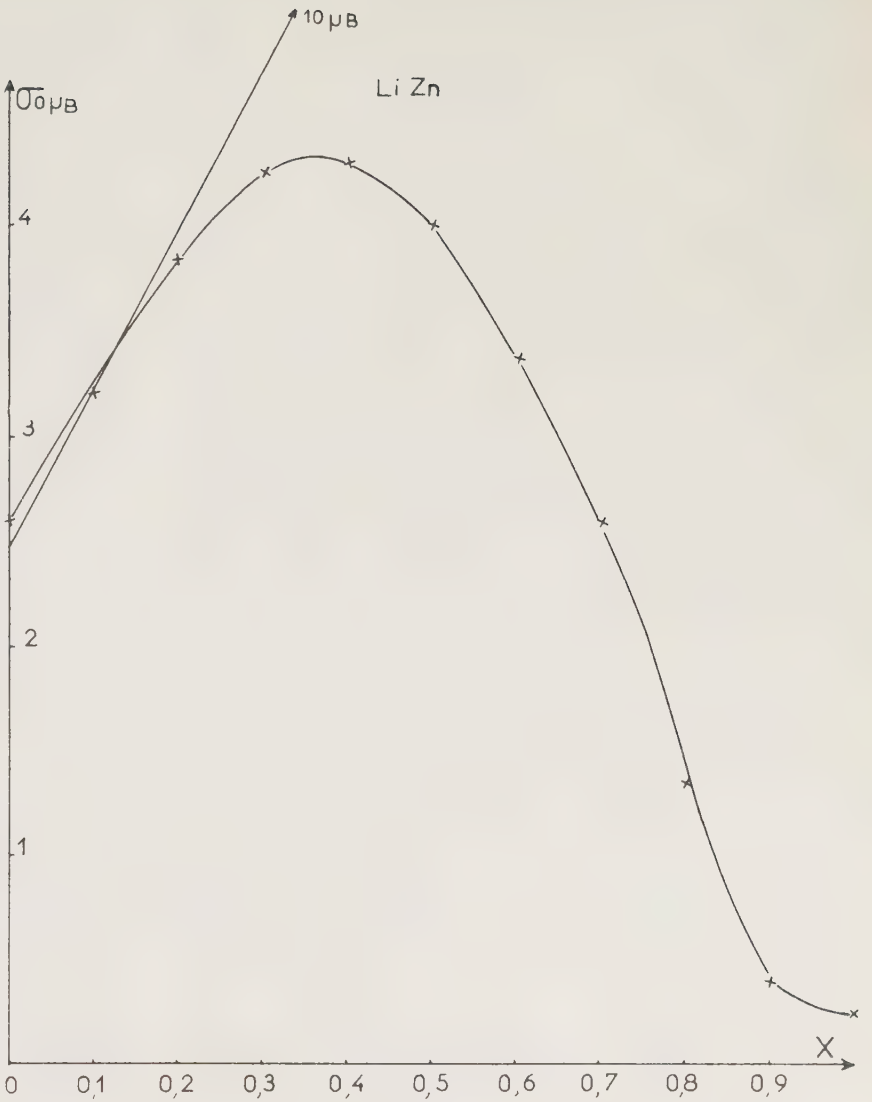


Figure 22 - Moment à saturation σ_o en magnétons de Bohr (μ_B) des composés : $\frac{1}{4}(1-x)(Li^2O, 5\,Fe^2O^3) x (Zn\,O\ Fe^2O^3)$. (T° de synthèse 1 200°C).

Les figures 21 et 22 donnent les moments $\sigma^{\circ}_{\mu B}$ des séries de compositions B_1 et B'_1 en fonction de x.

Les points de Curie décroissent linéairement jusqu'à environ x = 0,7 mais ne tendent pas vers 0 °K.

Dans la série B_1 pour x = 0, $\sigma^{\circ}_{\mu B} \# 2,5$, tandis que dans la série B'_1 pour x = 0 $\sigma^{\circ}_{\mu B} \# 2,6$. Ce fait a été expliqué ci-dessus.

Comme le laisse prévoir la théorie de L. Néel [8], $\sigma^{\circ}_{\mu B}$ croît d'abord avec x en se rapprochant de la droite $\sigma_{\mu B} = 7,5\ x + 2,5$ et devrait tendre vers $\sigma^{\circ}_{\mu B} = 10$ pour x = 1.

Cependant, la courbe de $\sigma^{\circ}_{\mu B}$ en fonction de x s'écarte de cette droite et tend vers un maximum situé vers x = 0,35. Ceci est expliqué par le fait que le nombre d'ions voisins porteurs de moment diminue lorsque x croît, dans les sites A où se logent les ions Zn^{++}, ce qui entraîne la décroissance de l'intégrale d'échange. Il est à remarquer que pour x = 1, c'est-à-dire dans le cas du ferrite de Zinc pur, d'après ce qui est communément admis, le moment devrait être nul. Cependant, dans le cas présent, il ne l'est pas. Cela a déjà été remarqué par plusieurs auteurs. Il est probable que le ferrite de Zinc préparé dans le cas présent n'est pas entièrement normal, mais en partie inversé.

L'accroissement initial du moment peut être expliqué par la relation :

$$[x\ Zn,\ (1-x)\ Fe^{+++}]\ [(1-x)\ (Li_{\frac{1}{2}}\ Fe_{\frac{1}{2}}),\ Fe\ (1+x)]\ O_4 \qquad (35)$$

Dans la première parenthèse figurent les ions dans les sites A, dans la seconde, ceux dans les sites B et le moment total est égal à la différence entre le moment des sites B et celui des sites A.

La différence entre les courbes B'_1 et B_2, toutes deux correspondant à un frittage à 1 200°C, mais la seconde correspondant à un excès de ions Fe, peut être expliquée par la présence de $\gamma\ Fe_2O_3$ stabilisé. De toute façon, ces résultats montrent que la composition doit être rigoureusement définie sous peine d'enregistrer des différences sensibles. Cela peut expliquer que E.W. Gorter [5] trouve des valeurs de $\sigma_{\mu B}$ en fonction de x sensiblement différentes. D'autres références manquent en vue d'une discussion. Les points de Curie ont été donnés pour la première fois ici. Il est à noter que la détermination des points de Curie devient d'autant plus difficile que x est plus grand. En effet, la courbe $\sigma = f(T)$ s'étire vers l'axe des températures et le point d'inflexion devient de plus en plus imprécis.

III. 4. 9. 3 - <u>La série $(1-x)\ (Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3)$, $x\ (Li_2O\ ;\ 5\ Al_2O_3)$.</u>

L'étude de cette série est plus difficile que celle des précédentes, car la réactivité de l'Alumine Al_2O_3 est bien plus faible que celle des autres composants. En outre, l'extrapolation du moment à 0°K devient hasardeuse, car, lorsque x croît, ces courbes deviennent assez complexes, se prêtant mal à ces procédés de détermination. Quoique n'ayant pas encore étudié le facteur gyromagnétique efficace g_{eff}, il y a lieu de parler ici de la répartition des ions dans les sites A et B.

Si les ions Al^{+++} se logeaient dans les sites A, le moment résultant $M = M_B - M_A$ croîtrait avec x, ce qui n'est pas le cas.

En supposant que tous les ions Al^{+++} se logent dans les sites B, le moment résultant serait :

$$\left| M \right| = \left| \frac{1}{2}\ (1-x) + (1-2\ x) - 1 \right|\ 5\ \mu b. \qquad (26)\ (27)$$

ce qui conduirait à un point de compensation à 0°K pour $x = \frac{1}{5} = 0,2$.

A partir de cette valeur, pour x plus élevé, le moment s'inverserait et devrait atteindre, si le nombre de voisins était assez élevé, la valeur absolue 10 μb pour x = 1, (figure 23). Cependant, lorsque x croît, il se peut qu'un certain nombre d'ions Al^{+++} se loge dans les sites A. De plus, le nombre d'ions voisins porteurs de moment diminue lorsque x croît. De ce fait, les intégrales d'échange A_{ab} et A_{bb} décroissent. Cette circonstance se retrouve également dans les ferrites de Nickel où des ions Fe^{+++} sont remplacés par des ions Al^{+++}. L'allure générale de la courbe expérimentale du moment σ en fonction de x est donnée figure 24.

D'autre part, l'expérience a montré que les résultats dépendaient souvent de la forme cristalline de l'Alumine : il n'est pas indifférent qu'à l'origine elle soit amorphe ou cristallisée. Un autre facteur important est la température de la mise en équilibre de la répartition ionique. Pour cela il a été procédé à des trempes et à des recuits.

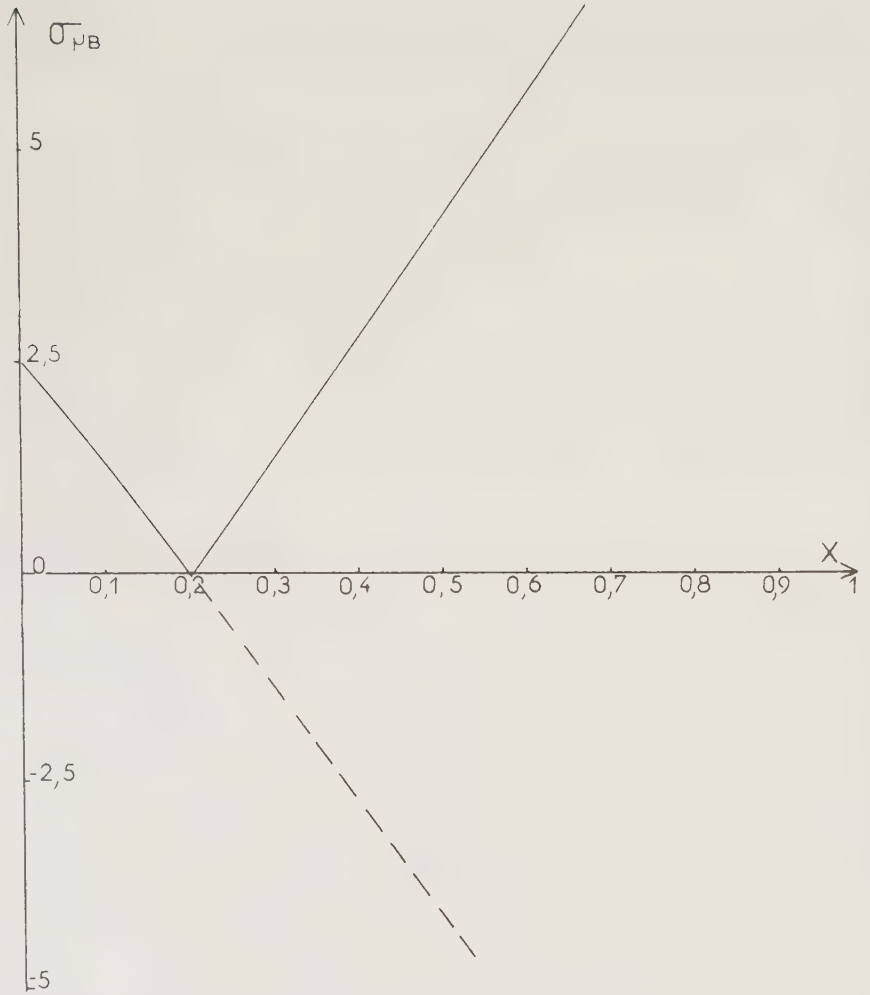


Figure 23 - Moment théorique à saturation à 0 °K des composés :

$(1-x)\ (Li_2O,5\ Fe_2O_3)\ x\ (Li_2O,5\ Al_2O_3)$

dans l'hypothèse où les ions Al^{+++} ne se trouvent que dans les sites B.

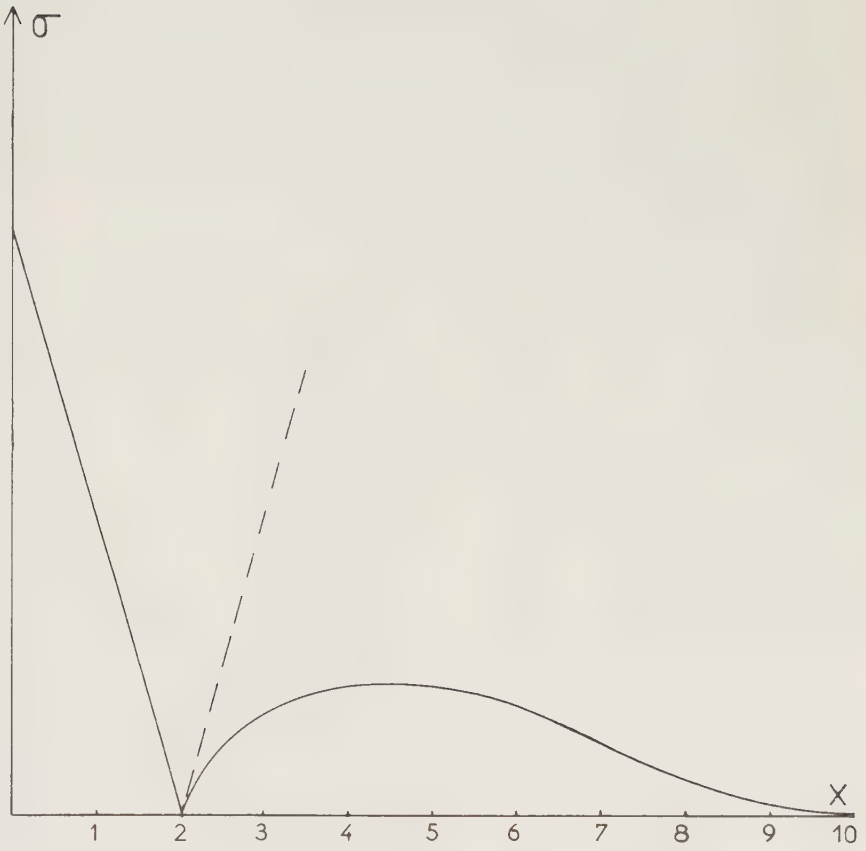


Figure 24 - Allure du moment à saturation expérimentale en fonction de x des composés $Li^2O,\ 5\ [(1-x)\ Fe^2O^3\ x\ Al^2O^3]$.

La détermination des points de Curie est également difficile parce que les courbes du moment en fonction de la température présentent des anomalies et les matériaux, du fait de la mauvaise réactivité de l'Alumine Al_2O_3, peuvent comprendre plusieurs phases, toutes spinelles à en juger d'après les résultats de l'étude des paramètres des réseaux. Pour cela, les points de Curie n'ont été donnés que pour les composés pour lesquels la détermination a paru suffisamment sûre.

Les courbes des moments ont été tracées à 100 et à 300°K. Il y a lieu de remarquer que sur les graphiques ces courbes atteignent parfois la valeur zéro. Cela n'est guère possible en réalité parce qu'il n'a pas été tenu compte de la susceptibilité paramagnétique et qu'il n'est pas exclu que de légères dispersions locales de la valeur de x puissent exister.

Dans beaucoup de cas, le point de Curie ϑ_c décroît linéairement lorsque x croît. Dans d'autres cas, cela ne semble pas avoir lieu. Cependant, il n'est pas possible d'en tirer des conclusions définitives, étant donné l'existence de certaines difficultés de détermination de ϑ_c déjà signalées ci-dessus.

Les tableaux 20 à 24 donnent les moments σ à 100 et à 300°K ainsi que des points de Curie la détermination a été possible.

Bien que les courbes des moments à 0 °K n'ont pu être déterminées, celles à 100 °K et à 300 °K (figures 25 à 37) permettent néanmoins de tirer des conclusions intéressantes.

En effet, aucune des courbes de moment ne semble aboutir à x = 0,2 ce qui implique nécessairement la présence d'un certain taux d'ions Al^{+++} dans les sites A.

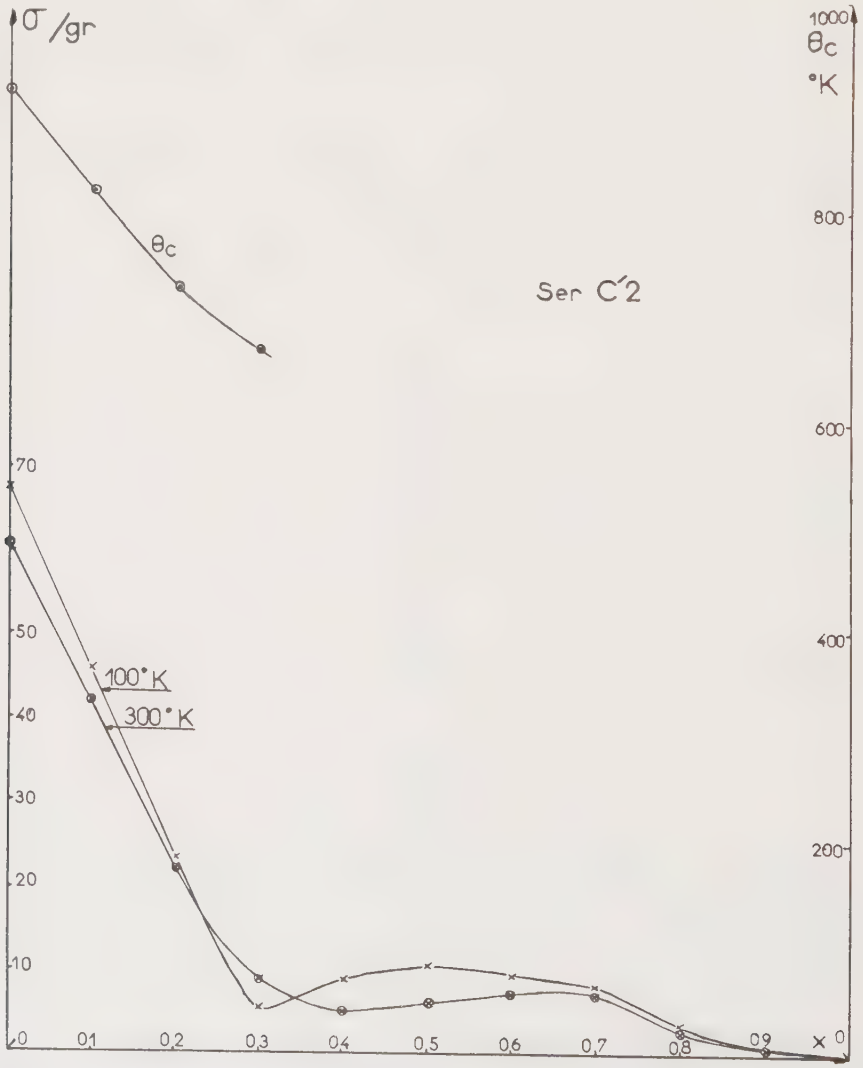


Figure 25 - Moment à saturation à 100 et 300 °K et point de Curie θ_c des composés : $Li^2O;5[(1-x)\ Fe^2O^3,\ x\ Al^2O^3]$. ($Al^2O^3$ cristallisé et T° de synthèse 1 200°C).

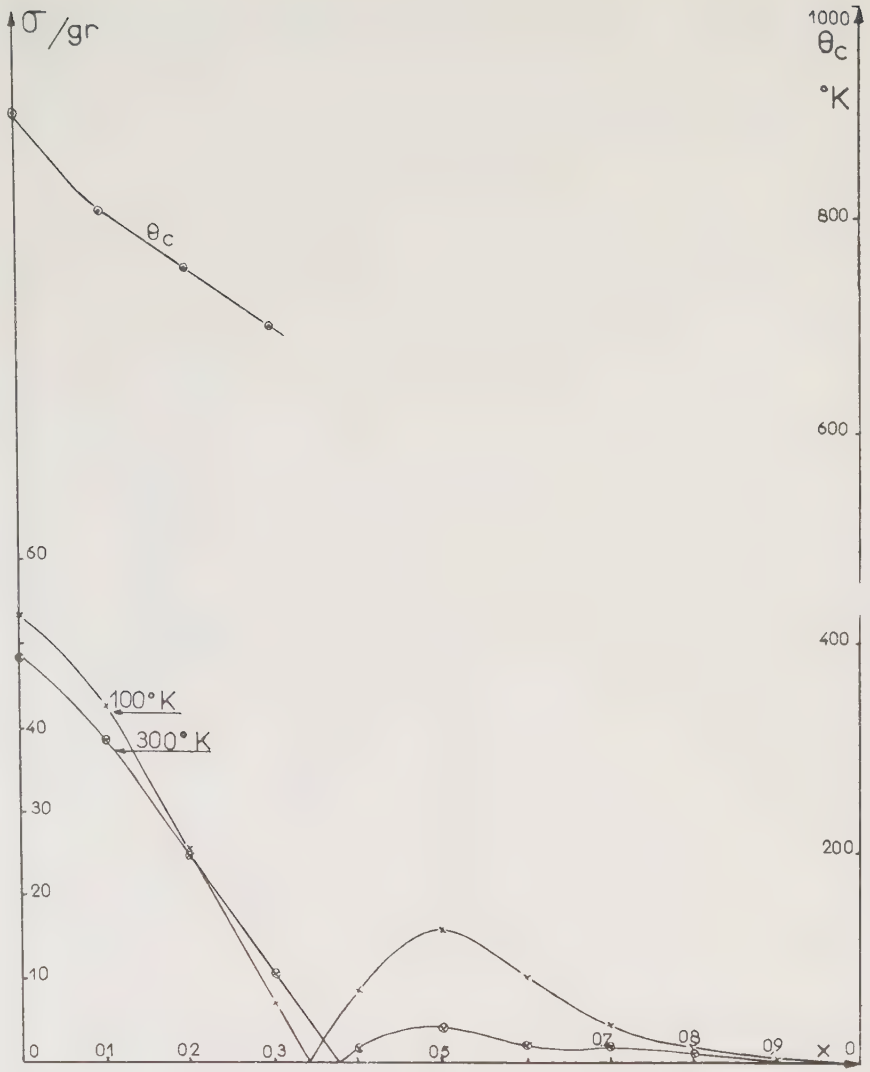


Figure 26 - Moment à saturation à 100° et 300 °K et point de Curie ϑ_c en fonction de x des composés : Li^2O, 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 cristallisé et température de synthèse 1 300°C).

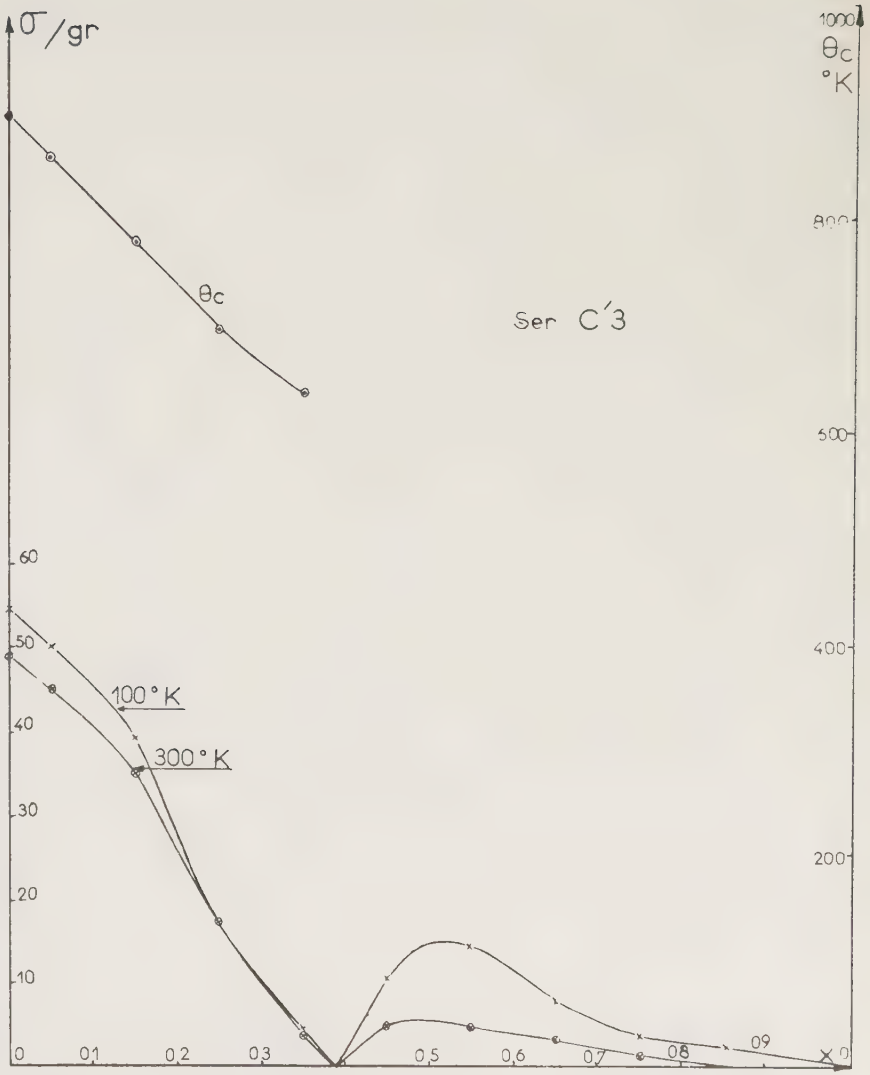


Figure 27 - Moment à saturation à 100 et 300 °K et point de Curie ϑ_c en fonction de x des composés : Li^2O; 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 cristallisé et température de synthèse 1 300°C deuxième essai).

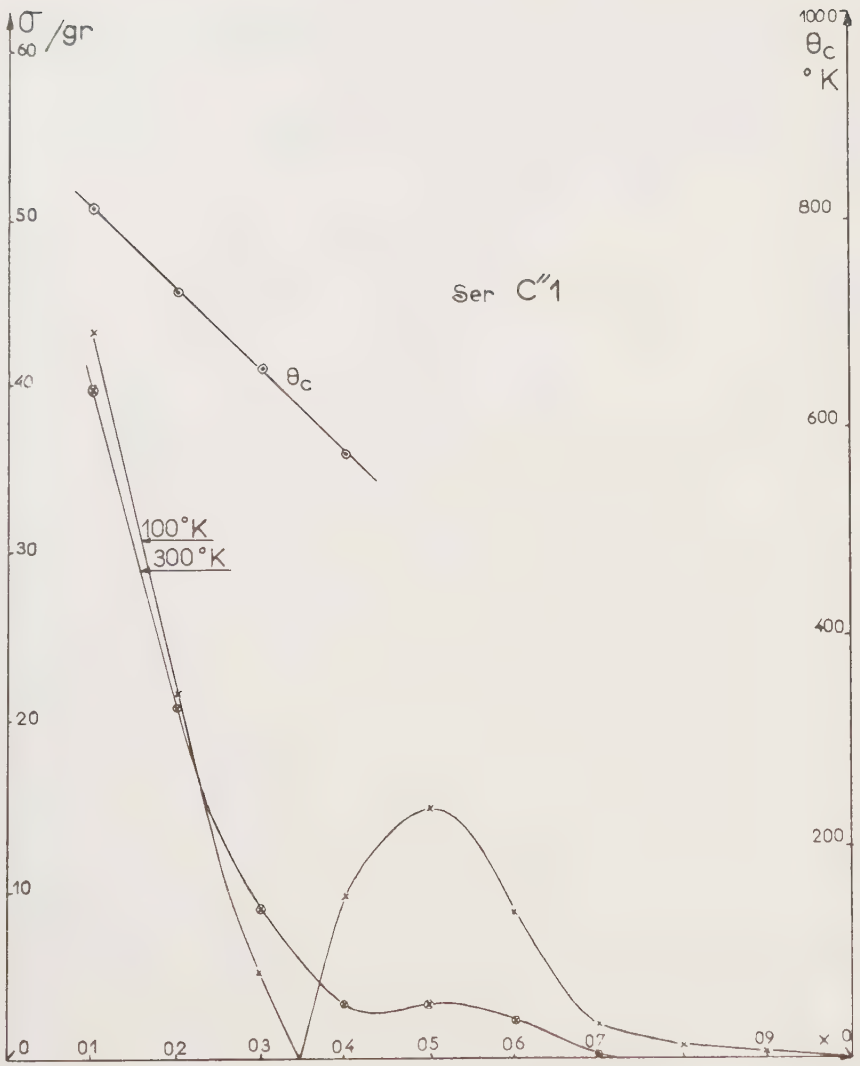


Figure 28 - Moment à saturation à 100° et 300 °K et point de Curie θ_c des composés Li^2O; 5[(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 amorphe, T° synthèse 1 200° et 1 300 °C (consulter le texte)).

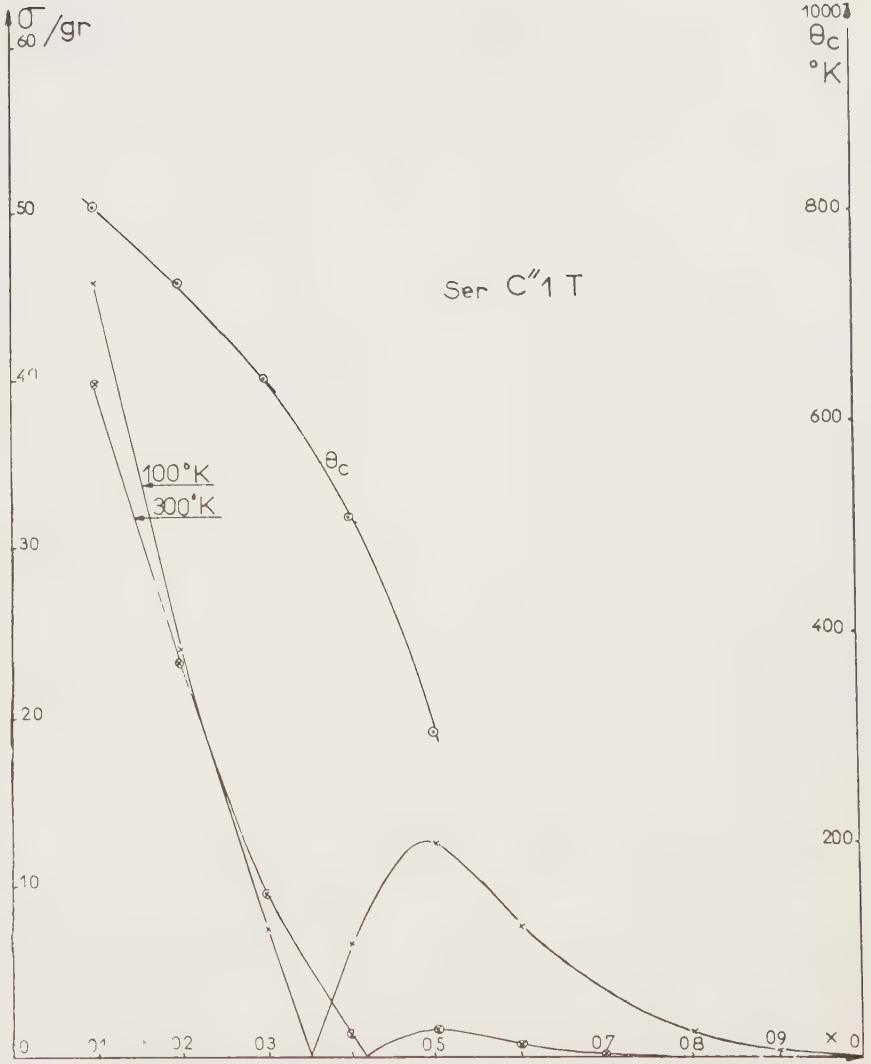


Figure 29 - Moment à saturation à 100° et 300 °K et point de Curie θ_c des matériaux : Li^2O; 5[(1-x) F^2O^3, x Al^2O^3] trempés (Al^2O^3 amorphe, T° de synthèse 1 200° et 1 300 °C).

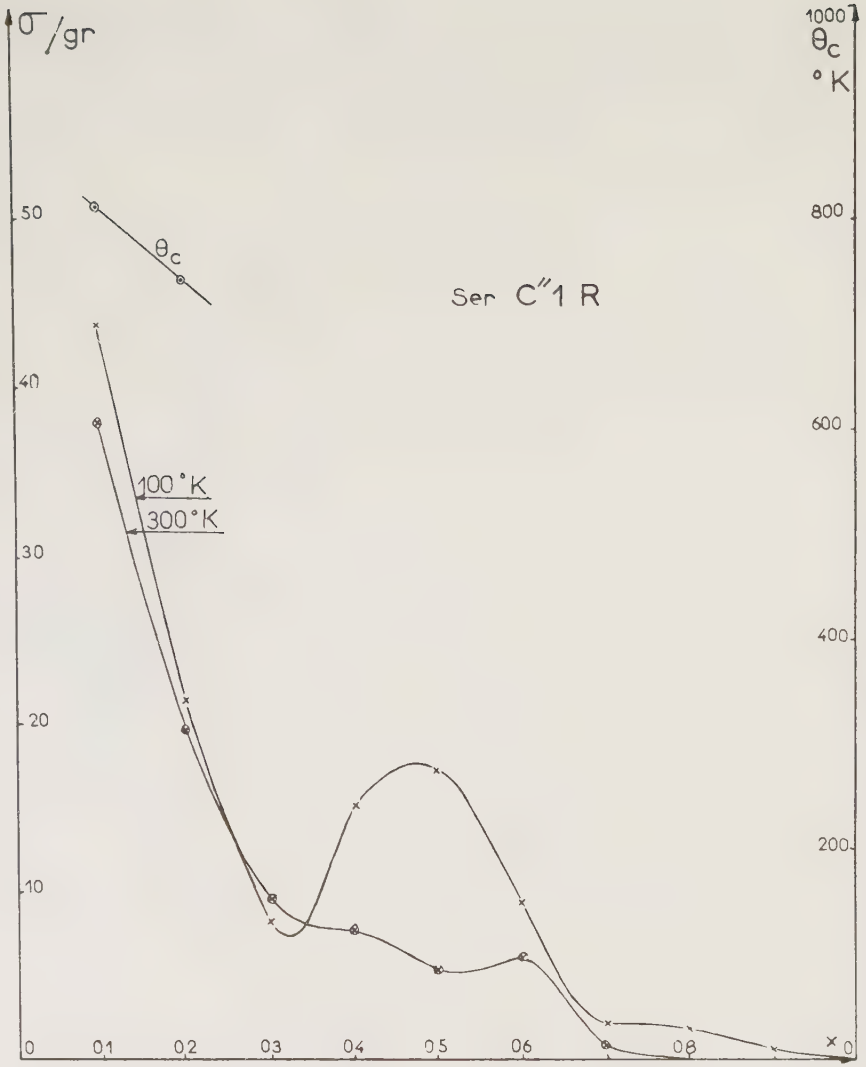


Figure 30 - Moment à saturation à 100° et 300 °K et point de Curie θ_c des composés Li^2O; 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3] recuits. (Al^2O^3 amorphe, T° de synthèse 1 200° et 1 300 °C).

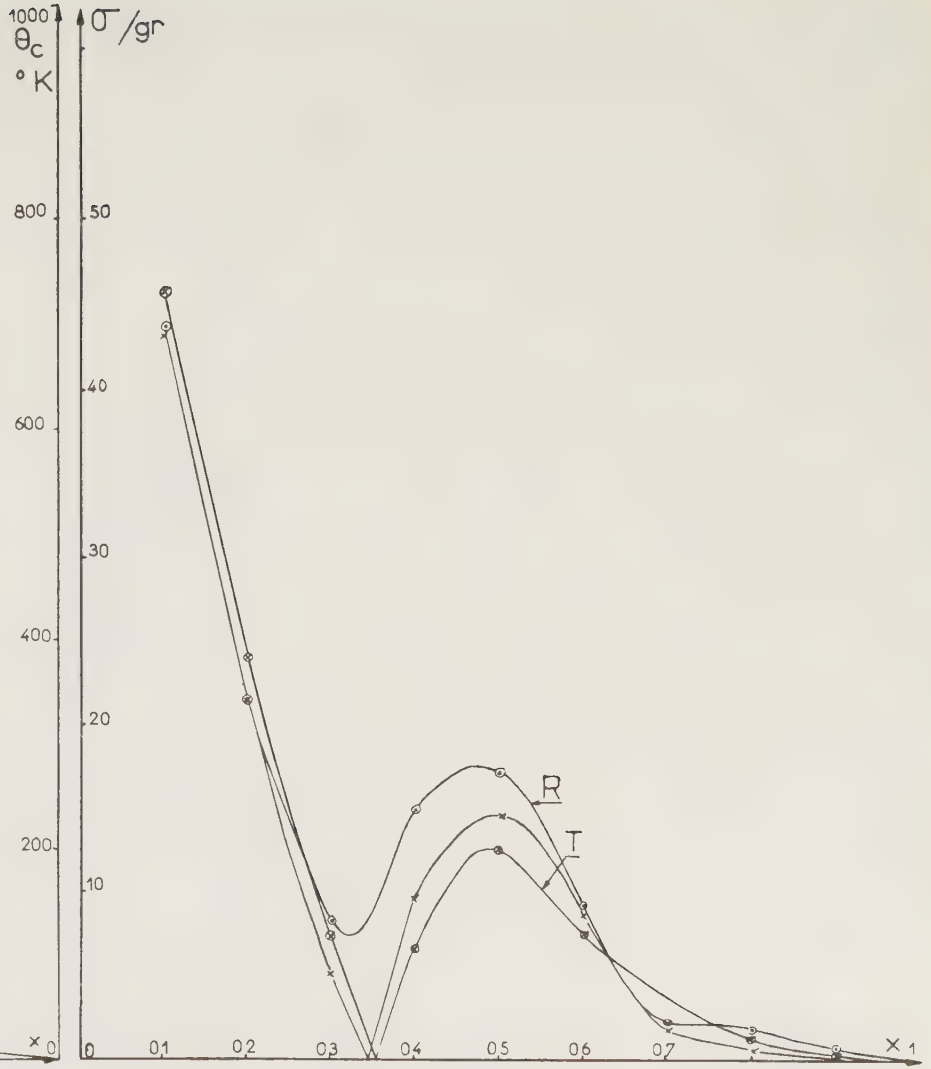


Figure 31 - Moments à saturation à 100 °K des composés : Li^2O, 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 amorphe, T° de synthèse 1 200°, - 1 300 °C). R : après recuit ; T : après trempe.

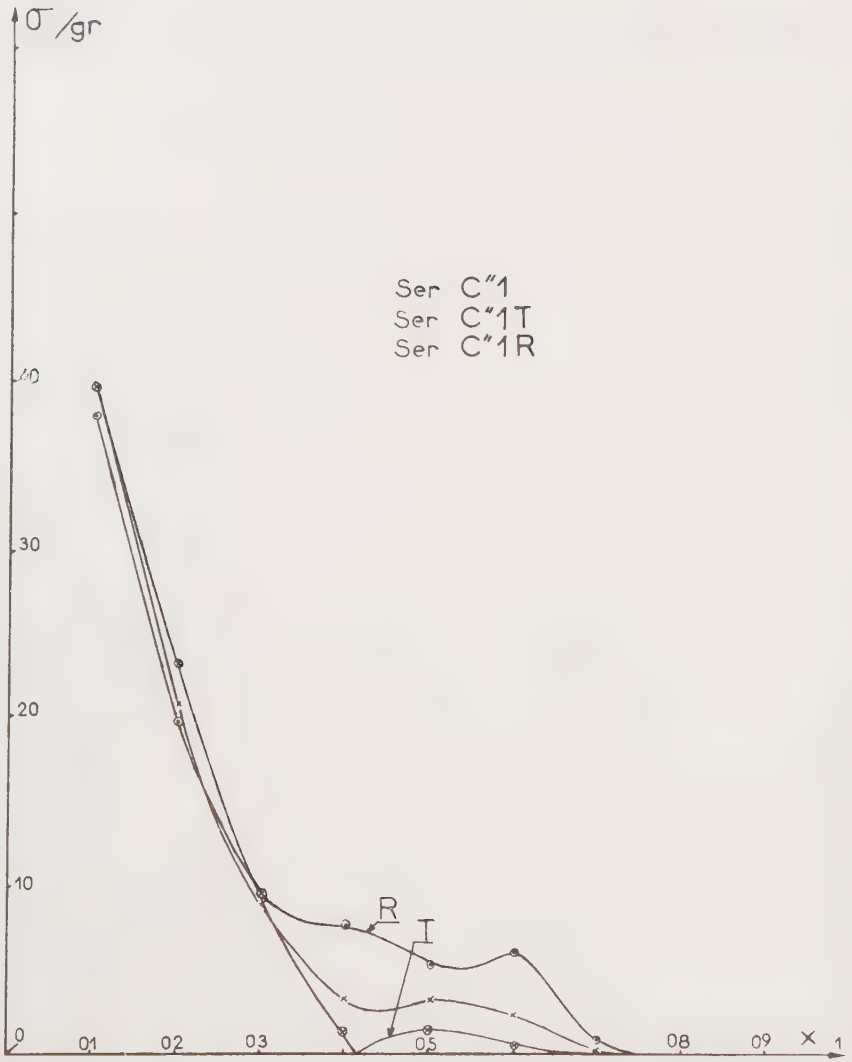


Figure 32 - Moments à saturation à 300 °K des composés :
Li^2O, 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 amorphe, T° de synthèse 1 200° - 1 300 °C).
R : après recuit ; T : après trempe.

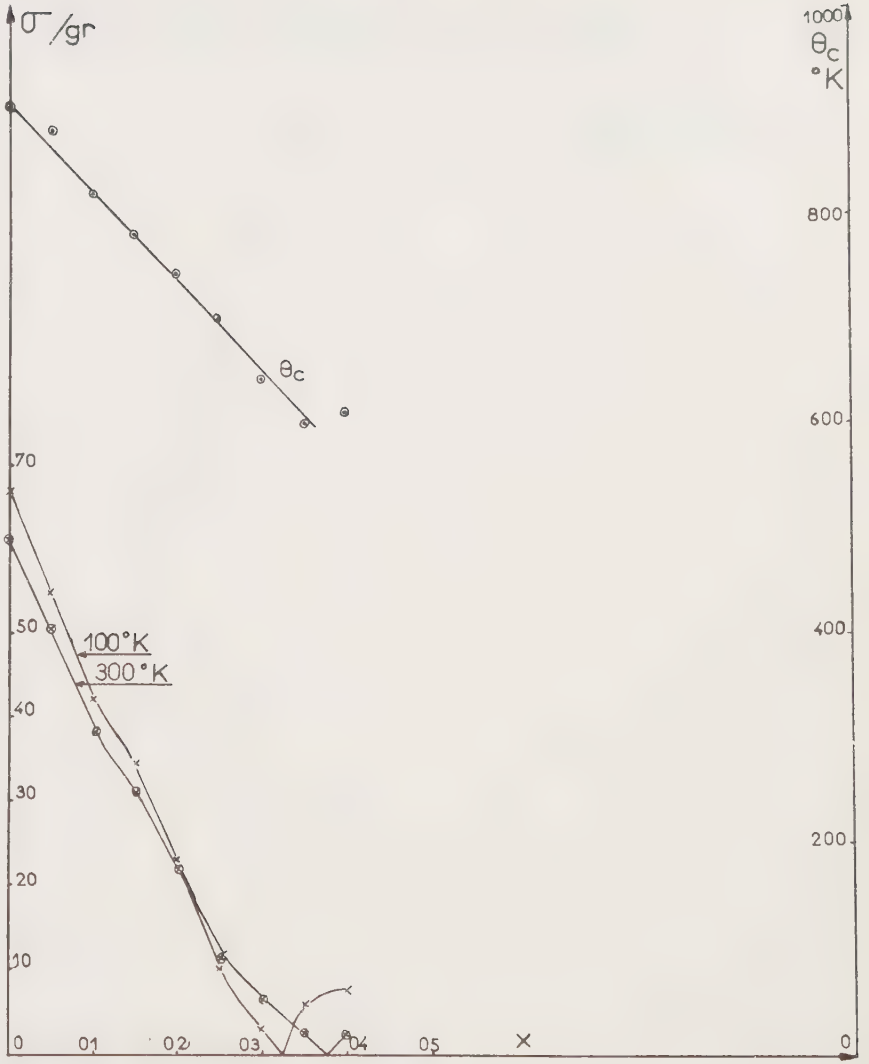


Figure 33 - Moment à saturation à 100° et 300 °K et point de Curie θ_c des composés : Li^2O; 5 [(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 amorphe, T° de synthèse 1 050° - 1 300 °C. cf. le texte).

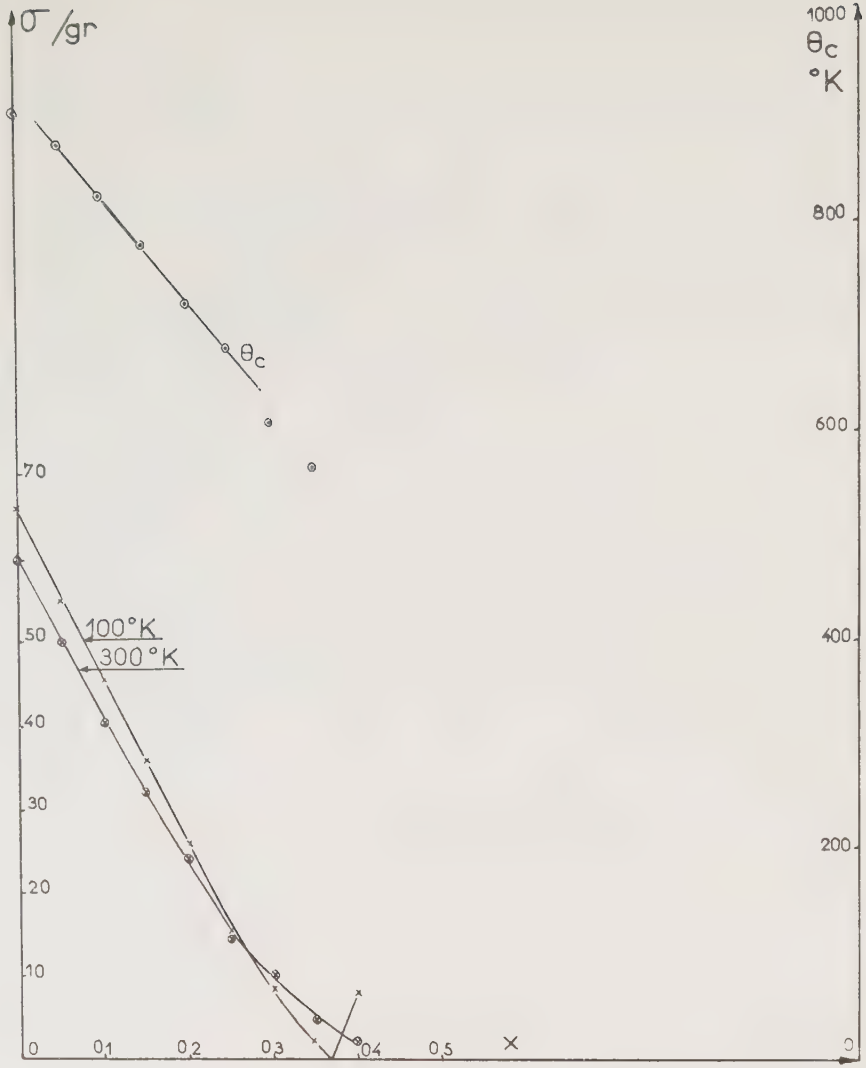


Figure 34 - Moment à saturation et point de Curie des mêmes composés que dans la figure 33, après trempe.

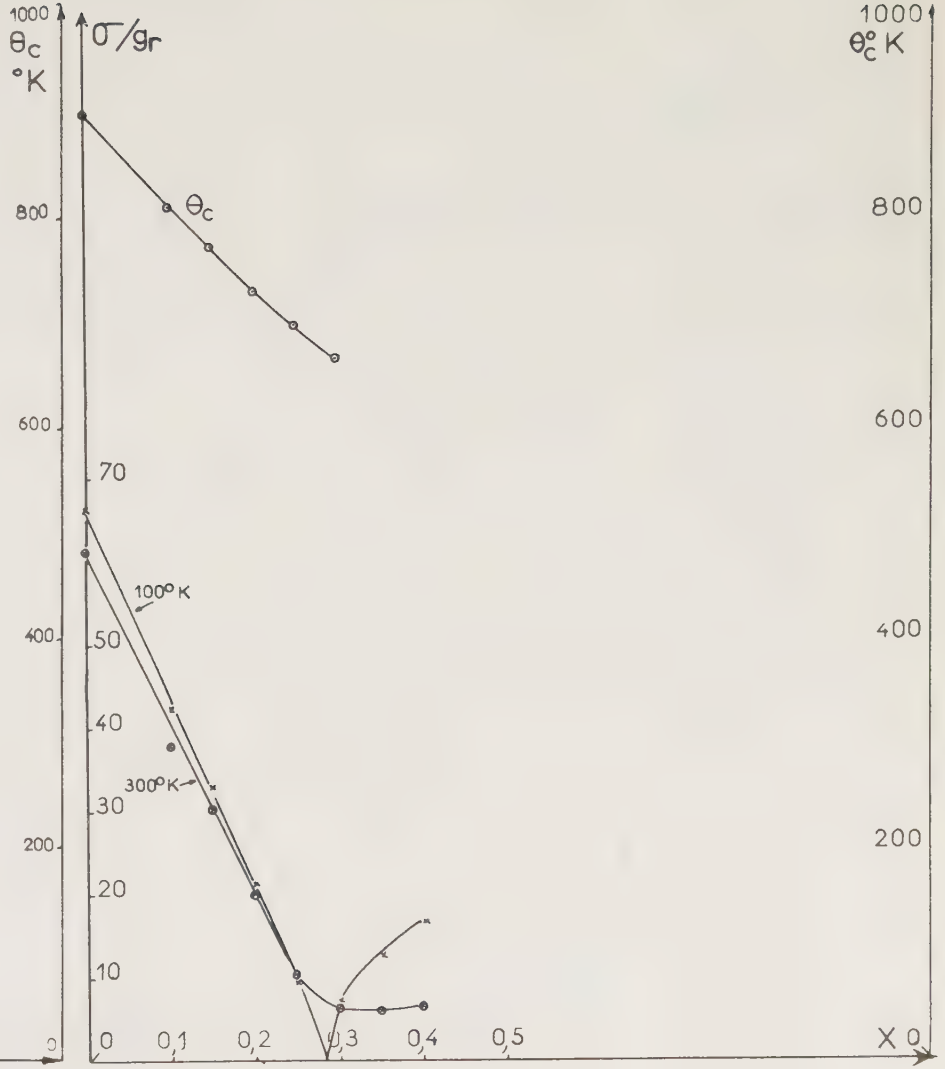


Figure 35 - Moment à saturation et point de Curie des matériaux de la figure 33, après recuit.

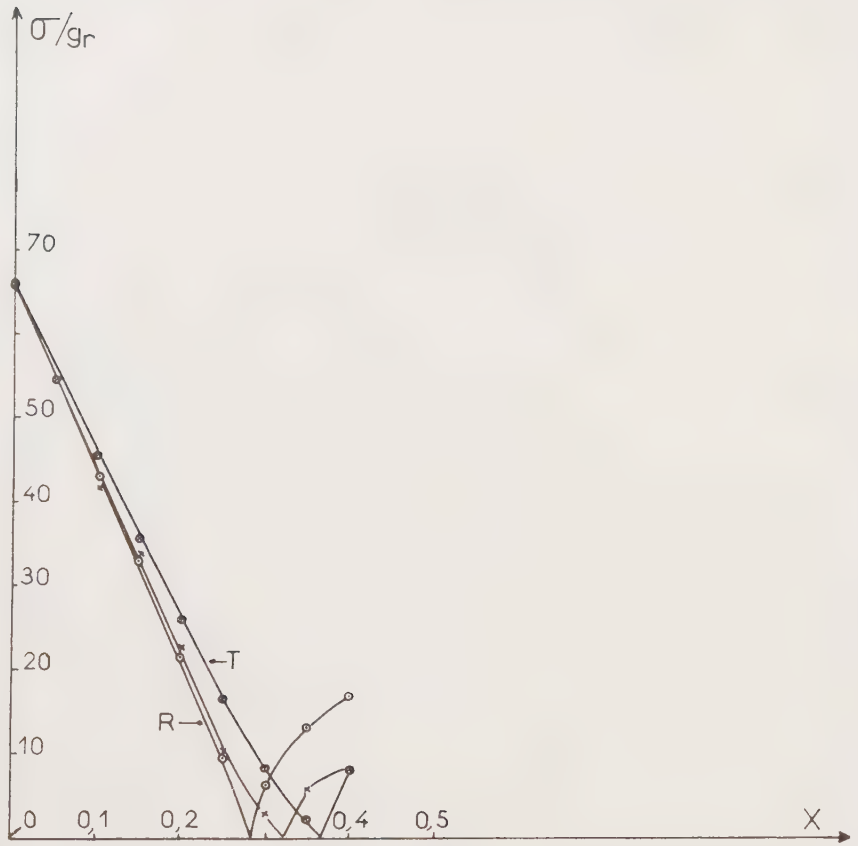


Figure 36 - Moment à saturation à 100 °K des matériaux des figures 33, 34, 35.

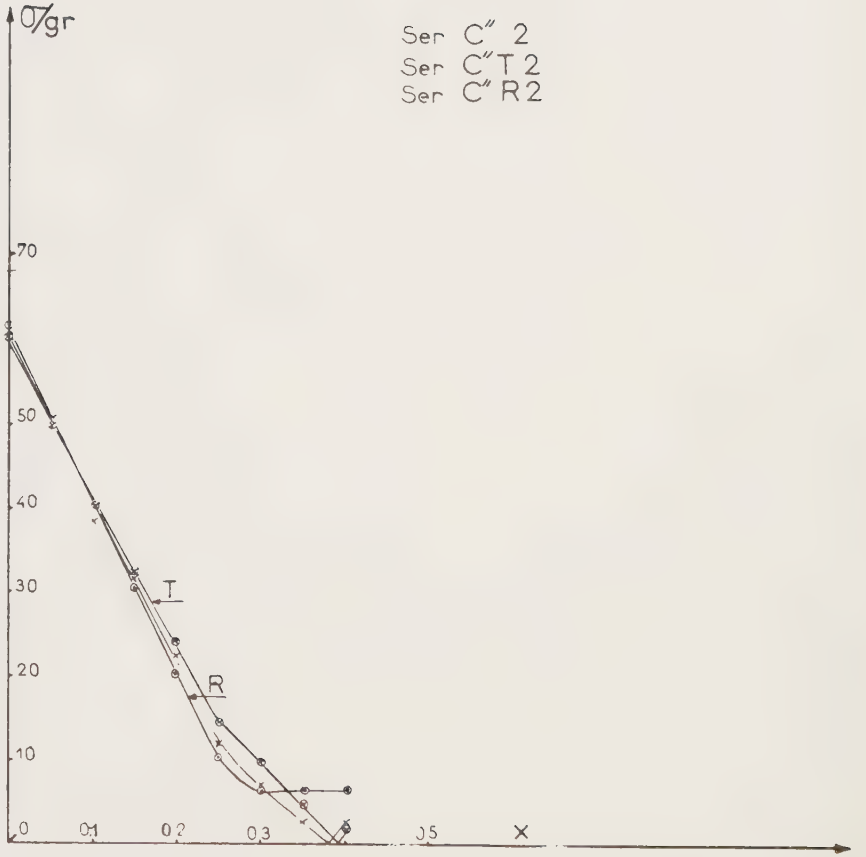


Figure 37 - Moment à saturation à 300°K des matériaux des figures 33, 34, 35.

Les courbes des moments en fonction de x, à 300 °K semblent présenter un point de compensation ou tout au moins un minimum, amorce de de dernier, se plaçant vers les valeurs de x plus élevées qu'à 100 °K

Les différences frappantes entre les courbes des moments en fonction de x pour x > 0,2, à T = 100 °K et à T = 300 °K, sont dues à la forme complexe des courbes des moments en fonction de la température, comme il a été mentionné ci-dessus. Le moment ne varie pas linéairement avec x au-delà du point de compensation. Cela peut être dû au fait qu'un certain nombre d'ions Al^{+++} croissant avec x se loge dans les sites A, et que le nombre de voisins porteurs de moment dans les sites B décroît lorsque x croît entraînant une décroissance des intégrales d'échange A_{ab} et A_{bb}.

Tableau 20

Série C'_2			
x	σ/gr à 100°K	σ/gr à 300°K	ϑ_c °K
0	67,60	60,80	921
0,1	46,00	42,20	823
0,2	23,40	22,25	730
0,3	5,55	8,90	673
0,4	8,85	5,10	
0,5	10,60	5,95	
0,6	9,20	7,20	
0,7	8,25	7,15	
0,8	3,25	2,75	
0,9	0,55	0,85	
1	0,2	0	

Tableau 21

Série C'_2 bis			
x	σ/gr à 100°K	σ/gr à 300°K	ϑ_c °K
0	53,60	48,70	902
0,1	43,00	38,90	811
0,2	25,55	24,90	755
0,3	7,05	10,65	700
0,4	8,40	3,75	
0,5	15,85	4,65	
0,6	10,15	2,60	
0,7	4,30	2,10	
0,8	1,75	1,00	
0,9	0,3	0,1	
1	0,2	0	

Tableau 22

Série C'_3			
x	σ/gr à 100°K	σ/gr à 300°K	ϑ_c °K
0	54,85	48,60	900
0,05	50,10	45,00	864
0,15	39,25	35,10	785
0,25	16,80	17,15	703
0,35	4,05	4,35	640
0,45	10,30	4,50	
0,55	14,35	4,25	
0,65	7,45	2,95	
0,75	3,35	1,85	
0,85	1,90	0,90	
0,95	0,75	0	
1	0,50	0	

Tableau 23

Série C_3'' (Synthèse à 1 100°C)									
x	σ/gr à 100 °K			σ/gr à 300 °K			ϑ_c (°K)		
	Normal	Trempé	Recuit	Normal	Trempé	Recuit	Normal	Trempé	Recuit
0	66,7	65,9	66,2	61,0	60,7	61,5	902	900	904
0,05	54,4	54,4		50,5	50,1		879	869	
0,10	42,1	45,6	42,55	38,2	40,3	38	817	822	816
0,15	34,3	35,75	33,0	31,1	32,35	30,2	781	777	778
0,20	22,8	26,0	21,2	22,15	24,1	20,0	743	721	737
0,25	10,15	15,40	9,25	11,15	14,85	10,3	700	678	705
0,30	3,15	8,45	6,90	6,50	10,2	6,2	642	~ 610	672
0,35	5,90	2,10	12,7	2,70	4,65	5,9	~ 600	566	
0,40	7,40	7,95	16,65	2,35	2,10	6,55	~ 610		

Tableau 24

Série C_1'' (Synthèse à 1 100°C)									
x	σ/gr à 100 °K			σ/gr à 300 °K			ϑ_c (°K)		
	Normal	Trempé	Recuit	Normal	Trempé	Recuit	Normal	Trempé	Recuit
0,1	43,35	45,80	43,70	39,80	39,80	37,95	814	807	812
0,2	21,75	24,00	21,55	20,90	23,20	19,85	734	734	745
0,3	5,15	7,50	8,15	8,95	9,65	9,30	658	642	
0,4	9,85	6,60	14,95	3,15	1,20	7,80	575	508	
0,5	14,85	12,60	17,30	3,25	1,50	5,35	~ 345	305	
0,6	8,75	7,45	9,35	2,30	0,65	6,05			
0,7	2,00		1,97			0,75			
0,8	0,85	1,23	1,84						
0,.9	0,50	0,30	0,40						
1	0	0	0						

Entre les courbes correspondant aux diverses séries, même lorsque celles-ci sont préparées dans des conditions théoriquement semblables, des différences peuvent apparaître. Ces différences peuvent être attribuées à des variations imprévisibles de facteurs technologiques.

L'effet général des trempes et des recuits est nettement reconnaissable sur les courbes. Les courbes des matériaux recuits ont tendance à avoir un point de compensation pour x plus faible que celles des matériaux trempés. Cela semble indiquer qu'à basse température, l'état d'équilibre correspond à la présence de tous les ions Al^{+++} dans les sites B.

III. 5 - LE RAPPORT GYROMAGNETIQUE EFFICACE g_{eff} -

III. 5. 1 - Rappel des éléments généraux.

La résonance gyromagnétique aux hyperfréquences a été découverte par J.H.E. Griffith [43].

Le facteur gyromagnétique est défini comme étant :

$$g_{eff} = \frac{2m}{e} \frac{Mm\ (tot)}{J_S\ (tot)} \tag{37}$$

où Mm (tot) est le moment magnétique total : celui dû à la somme du moment électronique et du moment orbital, J_s est le moment cinétique du spin seul, (voir la démonstration dans Bozorth [41]), m la masse de l'électron et e sa charge en UEM. CGS. Dans un matériau ferrimagnétique à deux sous-réseaux A. et B, cette relation devient :

$$g_{eff} = \frac{2\,m}{e} \frac{M_{spin}\ (B) + M_{orb}\ (B) + M_{spin}\ (A) + M_{orb}\ (A)}{J_{SB} + J_{SA}} \tag{38}$$

les divers termes étant pris avec des signes convenables.

Cette définition a été reprise et après des calculs plus complets tenant compte de l'interaction entre les deux sous-réseaux, par R.K. Wangsness [44], et ensuite par B. Dreyfus [45] et Paulève [46]. Ces auteurs trouvent l'expression approchée :

$$g_{eff} = \frac{M_B - M_A}{\frac{M_B}{g_{eff\ B}} - \frac{M_A}{g_{eff\ A}}} \tag{39}$$

(valable lorsqu'on n'est pas trop près d'un point de compensation) où M_B et M_A, g_{Beff} et g_{Aeff} sont respectivement les moments magnétiques totaux et les rapports gyromagnétiques efficaces propres des ions disposés dans les sites B et A. La mesure de g_{eff} pose un certain nombre de problèmes délicats.

En effet, la valeur obtenue dépend de la fréquence de la mesure. Elle dépend, suivant l'opinion qui semble prévaloir actuellement, de l'anisotropie magnéto-cristalline et de la porosité.

T. Okamura, en 1952 [47], a émis l'hypothèse suivant laquelle un champ interne H_i dû à l'anisotropie et aux facteurs démagnétisants locaux au voisinage des pores existerait dans la masse du matériau.

Dans ces conditions, l'expression caractérisant la résonance gyromagnétique :

$$\omega = g_{eff} \frac{e}{2\,m} H \tag{40}$$

où ω est la fréquence angulaire, e et m la charge électrique et la masse de l'électron exprimés en UEM.CGS et H le champ magnétique statique, devient :

$$\omega = g^{\circ}_{eff} \frac{e}{2\,m} (H + H_i) \tag{41}$$

Toutes ces considérations ont été développées comme si le milieu ferrite était homogène, infini et parcouru par une onde électromagnétique plane dont le vecteur de Poynting est parallèle au champ magnétique statique H. Cependant, les mesures doivent être effectuées sur des pièces de dimensions finies.

C. Kittel [48] a montré que si l'on considère un ellipsoïde en ferrite rapporté à ses axes principaux OX, OY et OZ avec les facteurs démagnétisants respectifs N_x, N_y, N_z, le champ magnétique H étant parallèle à OZ :

$$\omega = g_{eff} \frac{e}{2m} \left[(H + (N_x - N_z) 4\pi M_S) (H + (N_y - N_z) 4\pi M_S) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

où M_S est le moment à saturation par cm^3.

Pour une sphère $N_x = N_y = N_z$ d'où :

$$\omega = g_{eff} \frac{e}{2m} H. \quad (43)$$

C'est la raison pour laquelle la forme sphérique est choisie pour les mesures de g_{eff} des matériaux ferrimagnétiques ayant une résistivité électrique très élevée. Pour des raisons dont l'exposé dépasserait le cadre de ce texte, lors des mesures, le champ magnétique de l'onde UHF doit être très faible.

III. 5. 2 - La technique des mesures.

III. 5. 2. 1 - Principe de la réalisation des sphères en ferrite.

Les sphères en ferrite ont été réalisées par une technique inspirée de celle de W. L. Bond [49].

Des pièces en ferrite de forme quelconque, mais de préférence ramassée étaient amenées à la forme sphérique à l'intérieur de meules en Corindon ou en Carbure de Silicium à grain convenablement choisi aggloméré à l'émail, à l'aide d'un jet d'air comprimé (filtré de préférence, pour éviter l'usure inutile ou l'encrassement de la meule).

Des sphères ont ainsi été réalisées depuis un diamètre de 2 mm jusqu'à un diamètre de 0,2 mm, suivant les besoins. La figure 38 donne les détails du dispositif à tailler les sphères.

III. 5. 2. 2 - Principe de la mesure.

La mesure consiste à disposer la sphère en ferrite dans le ventre du champ magnétique hyperfréquences h_{HF} d'une cavité accordée à une fréquence F, à appliquer un champ magnétique statique H perpendiculaire à h_{HF}, à mesurer le champ H et la fréquence F à la gyrorésonance. Etant donné que e et m sont connus, les relations ci-dessus donnent la valeur de g_{eff}.

III. 5. 3 - Appareillage hyperfréquences de mesure du rapport gyromagnétique efficace g_{eff}.

La méthode de mesure était inspirée de celle décrite par H. G. Beljers [50]. Le dispositif général, figure 39, est réalisé en guide d'ondes rectangulaires H_{01}. Il comprend un klystron 2 et son alimentation 1. Un isolateur (dispositif unidirectionnel) à ferrite 3 préserve le klystron 2 des ondes réfléchies par le reste du dispositif. Un coupleur directif 4, muni d'une charge adaptée 6, permet de coupler un ondemètre étalonné 5.

Un banc d'ondes stationnaires 7 et un coupleur directif 9 raccordé à une tête haute fréquence 8 à cristal détecteur, munie d'un piston d'accord, permettent de mesurer le coefficient de réflexion. Un "té" en laiton 10, taillé dans la masse, dans le plan dit "H", permet d'associer un piston court-circuit ajustable 11 et un ensemble comprenant : un tronçon de guide rectangulaire de longueur $\frac{n \lambda g}{2}$: 12, un diaphragme 13 muni d'un iris circulaire central et une cavité constituée par un tronçon de guide d'ondes rectangulaire 14 de longueur $\frac{m \lambda g}{2}$ terminé par un piston court-circuit ajustable 15. L'ondemètre 5, le banc 7 et la tête haute fréquence 8, sont connectés par un contacteur à plusieurs plots 16 à un galvanomètre 17. Tous les tronçons de guides sont disposés dans le plan dit "H". Les coupleurs directifs ont été representés ici dans le sens perpendiculaire pour la commodité du dessin. Les câbles de raccordement 18 sont coaxiaux. Un atténuateur étalonné en décibels 19 permet de régler la puissance UHF. (m et n sont des nombres entiers et λg est la longueur d'onde dans le guide).

Figure 38 - Détails du dispositif à tailler les sphères en ferrite.

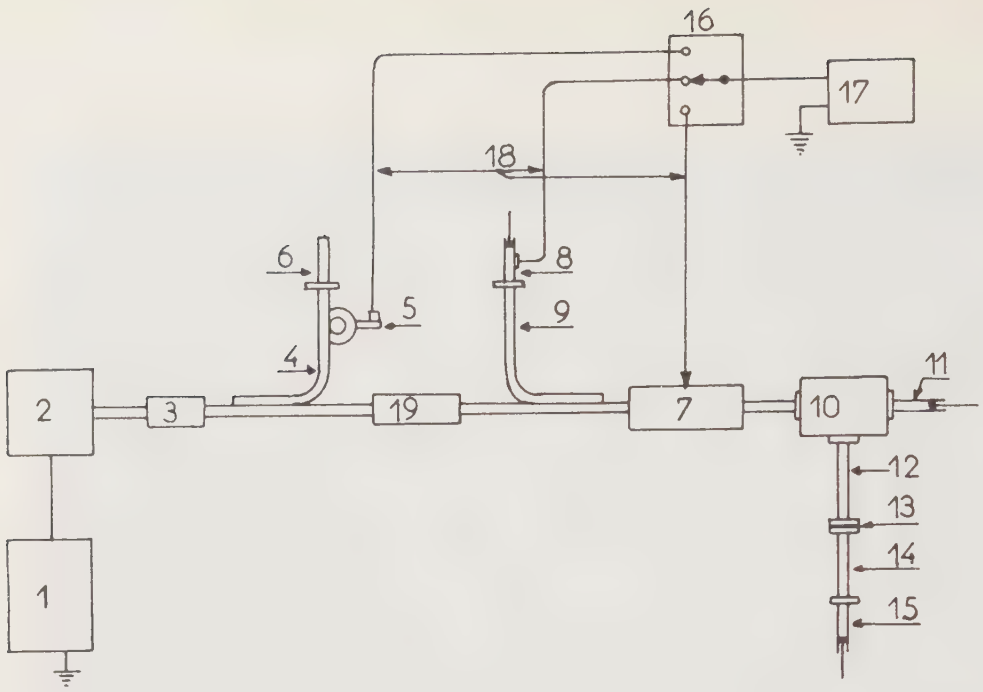


Figure 39 - Schéma du dispositif de mesure du rapport gyromagnétique g_{eff}, aux hyperfréquences.

Soient Z_c l'impédance caractéristique du guide d'ondes et q_o le coefficient de surtension à vide de la cavité. Si q_e désigne le coefficient de surtension dû au couplage, l'impédance Z_e de la cavité vue du guide d'ondes à une fréquence ω voisine de la fréquence de résonance ω_o est donnée par :

$$\frac{Z_e}{Z_c} = \frac{1/q_e}{1/q_o + \left(\frac{\omega}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega}\right)} \tag{44}$$

En l'absence de tout objet dans la cavité, à la résonance ($\omega = \omega_o$) et lorsque la cavité est adaptée :

$$q_e = q_o \tag{45}$$

Lorsque la sphère en ferrite est introduite dans la cavité dans un ventre du champ magnétique hyperfréquence, le coefficient de surtension de la cavité dû aux pertes χ'' dans le ferrite est q_f. La sphère en ferrite étant éloignée des parois de la cavité et son diamètre étant suffisamment faible, il est possible de démontrer qu'à la résonance :

$$q_f = G/\chi'' \tag{46}$$

où G est une constante dépendant des dimensions de la cavité et de la sphère en ferrite. Le coefficient de surtension q_c de la cavité contenant la sphère en ferrite est :

$$1/q_c = 1/q_o + 1/q_f \tag{47}$$

Lorsque la sphère en ferrite est introduite dans la cavité, un léger désaccord se produit, dû à la perturbation causée par ε' et χ'. Dans les conditions de cette mesure l'influence du pouvoir inducteur spécifique ε' est en général négligeable. Une fois l'accord rétabli, en substituant q_c à q_o et en tenant compte de (44) et de (45) :

$$\frac{Z}{Z_c} = \frac{1/q_o}{1/q_c} = \frac{q_c}{q_o} \tag{48}$$

Il en résulte que le coefficient de réflexion r est : (cf. [51])

$$r = \left| \frac{q_c - q_o}{q_c + q_o} \right| \tag{49}$$

soit, en tenant compte de (46) :

$$r = \frac{\chi''}{\chi'' + \frac{2\,G}{q_o}} \qquad (50)$$

Lorsque $\frac{2\,G}{q_o} >> \chi''$,

$$r = \frac{q_o}{2\,G}\ \chi''$$

Par conséquent, le maximum du coefficient de réflexion r et du taux d'ondes stationnaires t coïncident avec le maximum de χ''.

III. 5. 3. 1 - Eléments des dispositifs pratiques de mesure.

Le tableau 25 donne les éléments des dispositifs de mesure réalisés pour f ~ 9 530 Mc/s et f ~ 31 500 Mc/s.

Tableau 25

Réf. Figure 39	Elément	λ = 3 cm	λ = 8 cm
-	Guide	Standard : Français CNET. Norme 317, type λ_o (cuivre rouge)	Standard : USA JAN. W 85 Type RG 96 U (laiton)
1	Alimentation	FERISOL SCF 200	PHILIPS P.P. 4485
2	Oscillateur Klystron	Type CSF av. klystron CFTH : 6975/TH 2203 B	PHILIPS source à klystron type 4200 Q av. klystron 55 3351
3	Isolateur	COFELEC type BN 85/96	Type CSF/RPC
4	Coupleur directif	DERVEAUX CD 31/20	CSF/DPA type 2640 CD 10
5	Ondemètre à cavité	DERVEAUX OT 34	PHILIPS P.P. 4300 Q
6	Charge adaptée	POLYTECHNIC RESEARCH AND DEVELOPMENT Co Inc.	CSF/DPA type 2640 ZC
7	Ligne de mesure du TOST	DERVEAUX SM 33	PHILIPS P.P. 4382 Q
8	Détecteur	PHILIPS	PHILIPS P.B. 4222 Q
9	Coupleur directif	PHILIPS P.P. 4090/10	CSF/DPA 2640 CD 3
10	"Té" dans le plan "H"	Réalisation CSF/RPC	Réalisation CSF/RPC
11	Piston court-circuit	PHILIPS PP 4260 X	PHILIPS PP 4260 Q
12	Guide (Longueur)	Longueur = 211,4 mm	Longueur = 246 mm
13	Matière et épaisseur ép - Ø Iris -	Laiton ép. = 5/10 mm trou Ø = 5,5 mm	Chrysocal ép. = 3/10 mm trou Ø = 1,8 mm
14	Cavité (long.)	Longueur = 159,4 mm	Longueur = 99,2 mm
15	Piston-court circuit	PHILIPS PP 4260 X	PHILIPS PP 4260 Q
16	Commutateur	Commutateur à galettes J. Renaud	id.
17	Galvanomètre	SEFRAM type TS 3 VAD	id.
18	Câbles liaison	Câbles coaxiaux Z_c = 75 Ω	id.
19	Atténuateur	PHILIPS PP 4150 X	PHILIPS 4150 Q

III. 5. 3. 2 - Réglage du dispositif hyperfréquences.

Ce réglage est assez délicat de sorte qu'il a paru utile d'en préciser des détails.

Le tronçon de guide d'ondes 14 de la figure 39 est remplacé par un banc d'ondes stationnaires. On connaît la position de la sonde de ce banc par rapport à la face de la bride le reliant au guide d'ondes 12. Le tout est adapté en agissant sur les pistons 11, 15, et sur la fréquence du klystron 2. Lorsque le minimum d'énergie réfléchie est atteint à la sortie 8 du coupleur directif 9, la cavité peut être considérée comme étant accordée et adaptée. Le déplacement du chariot du banc d'ondes stationnaires permet de repérer les maxima et les minima du champ électrique, d'où à $\lambda g/4$ les minima et les maxima du champ magnétique hyperfréquences. L'opération est répétée avec les iris de différents diamètres. Pour un guide d'ondes CNET, (Norme 317) dit "λ_o", les résultats obtenus sont donnés figure 40, où x est la distance de la face de la bride en contact avec le diaphragme 13 au premier maximum du champ électrique, le long du tronçon de guide d'ondes 14, et y est le diamètre de l'iris. La fréquence de l'onde était : 9592 Mc/s.

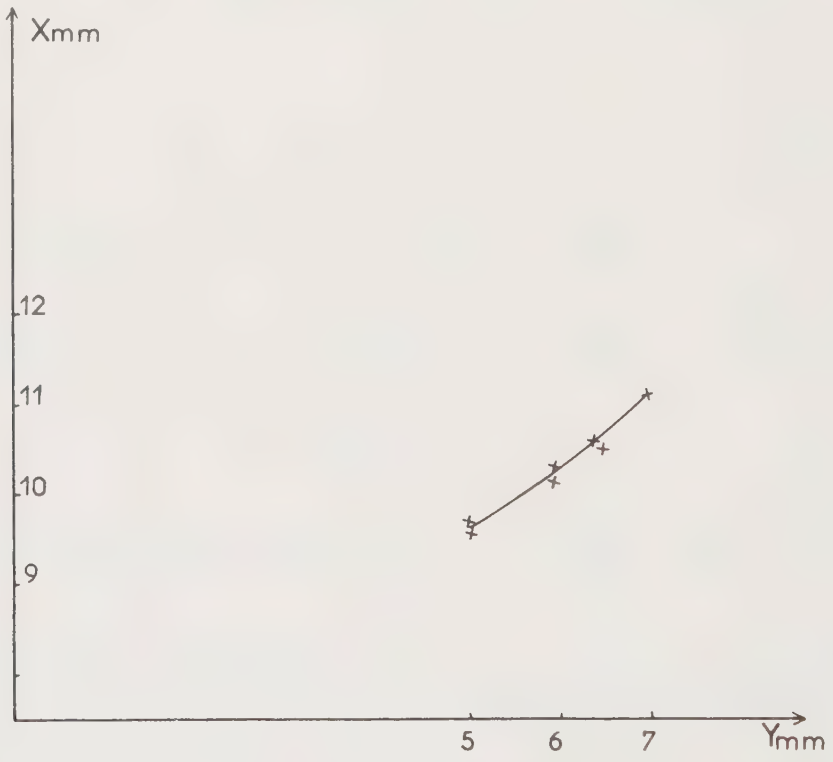


Figure 40 - Distance x entre le premier minimum du champ électrique dans la cavité 14 figure 39 et le diaphragme 13 en fonction de diamètre y de l'iris de couplage.

Cette opération permet de choisir le diamètre de l'iris, grâce à un compromis entre l'aisance de réglage et la valeur du coefficient de surtension, et de choisir l'emplacement du trou dans le tronçon de guide d'ondes 14 par lequel la sphère en ferrite est introduite dans la cavité. Un iris de 5,5 mm de diamètre s'est révélé satisfaisant à 3 cm de longueur d'onde. Le tronçon de guide d'ondes 14 ainsi percé est monté avec l'iris choisi, à la place du banc d'ondes stationnaires. La même opération d'accord que ci-dessus est répétée pour avoir le minimum du coefficient de réflexion. Le dispositif est alors prêt pour la mesure.

III. 5. 4 - La mesure de la fréquence f de l'onde.

Cette mesure est effectuée à l'aide de l'ondemètre à cavité 5, figure 39 (λ = 3 cm). Cet ondemètre a été étalonné par points au L. N. R. avec une erreur moindre que 10^{-4} et le coefficient de température a été mesuré au voisinage de la fréquence choisie pour les mesures.

III. 5. 5 - La mesure de dégrossissage du champ magnétique statique H à l'aide d'une sonde à effet Hall.

Pour les mesures de dégrossissage, le champ H était mesuré à l'aide d'un magnétomètre à effet HALL. L'erreur, était au mieux de 10^{-2}, trop élevée pour la mesure proprement dite.

La figure 41 représente à titre indicatif le montage réalisé.

Le montage comprend une sonde à effet HALL, conçue par le Professeur P. Aigrain, collée pour plus de robustesse entre deux plaques de carton. Il y a lieu de distinguer le circuit d'alimentation et le circuit de mesure.

Les métallisations formant bornes 2, 3, 4, 5 et 6 sont soudées à de minces fils. Les bornes 2 et 3 sont reliées par une résistance 7 d'environ 500 Ω, un potentiomètre 8, d'environ 500 Ω, une résistance 9 et une résistance ajustable 10 faisant ensemble, en parallèle, environ 500 Ω. Le curseur du potentiomètre 8 est relié à la borne 5 à travers une résistance 11 de 2 300 Ω pouvant être court-circuitée par l'interrupteur 12, un milliampèremètre 13, un rhéostat 14, une pile de 4,5 volts 16 et un interrupteur général 15.

Le circuit de mesure est branché aux bornes 4 et 6 et comprend un inverseur 17, deux inverseurs 18 et 19, un microampèremètre 22, de résistance interne de 20 000 Ω et de déviation totale correspondant à 10 microampères, une résistance 21 de 20 000 Ω pouvant être court-circuitée par l'interrupteur 20.

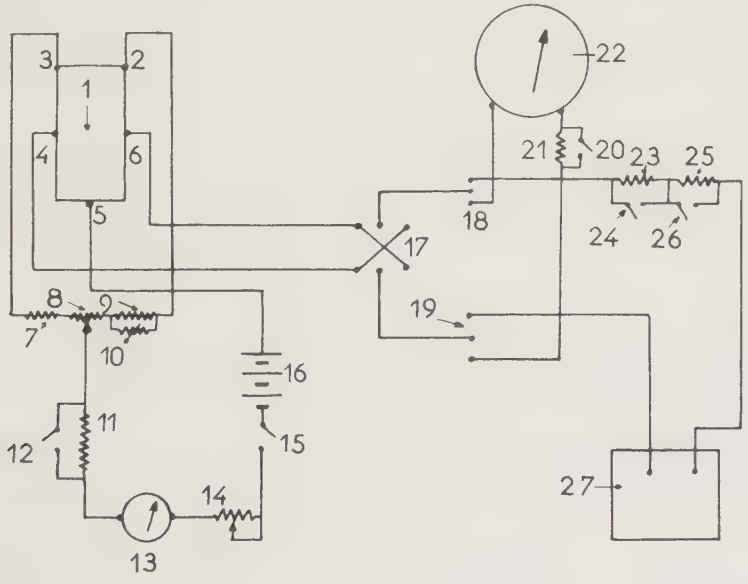


Figure 41 - Schéma général du dispositif de mesure du champ magnétique statique, à sonde à effet Hall.

D'autre part, il comprend deux résistances 23 et 25 branchées en série et pouvant être court-circuitées par les interrupteurs 24 et 26 et un galvanomètre à faible résistance interne, 27 (1,5 μA pour la déviation totale).

Le courant dans le circuit d'alimentation ne devait pas dépasser 2 milliampères.

Les zéros mécaniques du microampèremètre 22 et du galvanomètre 27 étant réalisés, le rhéostat 14 étant à sa valeur maximum, l'interrupteur 15 est abaissé. En général, la sonde n'est pas parfaitement symétrique et en l'absence de tout champ une certaine déviation du galvanomètre 27 apparaît. Grâce au rhéostat 14, (et à l'interrupteur 12 au besoin), l'amplitude du courant est augmentée. Le zéro du galvanomètre est rétabli en agissant sur la résistance ajustable 10 et sur le potentiomètre 8. Le zéro définitif de l'appareil est alors réalisé.

L'étalonnage se fait en disposant la sonde dans un champ connu.

Il y a lieu de remarquer que la sonde utilisée avait un coefficient de température de $5.10^{-3}/°C$ pour un courant d'alimentation de 2 milliampères environ, la linéarité des indications était acceptable jusqu'à 4 000 œrsteds. Pour des lectures plus précises des courbes d'étalonnage ont été établies.

Les résistances 11, 21, 23 et 25 servent à établir des gammes de mesures. L'appareil réalisé avait quatre gammes : 100, 1 000, 10 000 et 20 000 œrsteds, pour la déviation totale de l'appareil de mesure (100 divisions).

III.5.6 - La mesure du champ magnétique H par la méthode de la résonance nucléaire.

Une étude bibliographique de la méthode est donnée par P. Grivet [52], [53] et [54].

Le principe général de la méthode peut être rappelé brièvement.

En général, il est fait usage de la résonance du spin du proton de l'hydrogène. Le moment magnétique de ce proton étant désigné par μ, dans un champ magnétique statique H il aura deux états d'énergie stables $+\mu H$ et $-\mu H$. La différence entre les énergies de ces deux états ΔE est :

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H \tag{51}$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence.

D'où :

$$\nu = \frac{2\mu}{h} H \tag{52}$$

Si N_1 et N_2 désignent le nombre de protons par ion/gramme, se trouvant respectivement dans l'état d'énergie supérieure et inférieure :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h\nu}{KT}} \tag{53}$$

où K est la constante de Boltzmann et T la température en °K.

A la température ambiante il se trouve que :

$$\frac{N_2}{N_1} < 1 \tag{54}$$

Donc le phénomène d'interaction avec le champ de haute fréquence de fréquence ν est l'absorption.

Il est possible de démontrer que $\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}$ est petit donc le phénomène est faible. Il y a lieu de rappeler que :

$$\frac{2\mu}{h} = 4{,}2577 \text{ Kc/s/oe.} \tag{55}$$

III. 5. 6. 1 - Dispositif adopté pour la mesure précise du champ magnétique statique.

Le dispositif pratique adopté dans le présent cas a été inspiré de très près de l'article et du schéma de G.C. Lowe [55]. Le liquide utilisé comme support des protons de l'hydrogène était de la glycérine pure.

La réalisation pratique du dispositif de G.C. Lowe a nécessité quelques modifications de détail. Notamment pour obtenir l'oscillation, le réglage des tensions est assez délicat.

Pour observer le maximum d'absorption, ce dispositif demande un balayage du champ H autour de sa valeur nominale. Cela fût réalisé à l'aide d'une bobine associée à l'électroaimant et parcourue par un courant de 50 c/s, d'amplitude ajustable. Le signal était observé sur l'écran d'un oscilloscope RIBET-DESJARDINS. Etant donné qu'un certain déphasage se produisait entre le courant de la bobine et la tension à ses bornes, un déphaseur simple à capacité-résistances a été prévu en vue d'un ajustement convenable de la phase du signal apparaissant deux fois au cours d'un cycle de balayage.

La fréquence de l'oscillation H.F. du dispositif était mesurée à l'aide d'un fréquence-mètre-compteur ROCHART donnant théoriquement la fréquence à 1 cycle/s près.

III. 5. 7 - Les erreurs de la mesure de g_{eff}.

III. 5. 7. 1 - Erreur de la mesure elle-même.

Des instabilités de fréquence et du champ ne permettent pas d'avancer une erreur inférieure à 10^{-4}. Une partie des mesures, a été effectuée sans le compteur ROCHART, l'oscillateur ayant été étalonné à l'aide de ce dernier. Pour celà une erreur globale sur la valeur du rapport gyromagnétique efficace g_{eff} est estimée à 1.10^{-3}.

III.5.7.2 - Erreur dûe aux défauts de sphéricité des échantillons.

Le diamètre des sphères était mesuré à l'aide d'un microscope muni d'un oculaire à vernier permettant d'apprécier 2.10^{-3} mm. La sphéricité était soigneusement contrôlée en effectuant les mesures sur plusieurs diamètres afin de ne pas introduire d'erreurs explicables par la relation (43). Il faut d'ailleurs noter que l'influence du défaut de sphéricité est directement proportionnelle à l'aimantation à saturation σ. Donc, si σ est petit, l'influence des défauts est réduite dans les mêmes proportions.

III.5.7.3 - Erreur due au diamètre de la sphère.

Dans le présent cas, il a été prouvé expérimentalement que lorsque le diamètre de la sphère diminue, le champ de résonance diminue. Evidemment, une limite inférieure du diamètre de la sphère est imposée par la sensibilité de la mesure. La valeur exacte du champ de résonance est obtenue, en toute rigueur, par extrapolation vers le diamètre nul. Cela n'a pas été pratiqué dans tous les cas et il a été choisi un diamètre voisin de 0,8 mm pour les mesures à $\lambda = 3$ cm et voisin de 0,4 mm pour les mesures à $\lambda = 0,8$ cm.

III.5.7.4 - Erreur de détermination de la valeur du champ de résonance.

Lors de la mesure, les valeurs des champs statiques sont portées en abscisses et les valeurs du taux d'ondes stationnaires ou la lecture du galvanomètre relié au détecteur 8 du coupleur directif, en ordonnées. L'abscisse du maximum de la courbe obtenue est, comme il a été démontré, le champ de résonance. Or cette détermination peut entraîner des erreurs, surtout lorsque la courbe de résonance est plate. Dans les cas les plus intéressants, cette erreur a été estimée inférieure à 10^{-3}.

III.5.7.5 - Vérification par la résonance du diphenyl - picryl - hydrazile (Réf. [52]).

Une vérification de l'appareillage a été faite à l'aide de diphenyl - pieryl - hydrazile dont le facteur gyromagnétique est donné dans la littérature : $g_{eff} = 2,0036$ [54]. A 9 579 Mc/s, à l'aide de l'appareillage décrit, il a été trouvé : $g_{eff} = 2,0034$.

Une vérification à deux mois d'intervalle, mais sans le compteur ROCHARD, a donné : $g_{eff} = 2,0027$, ce qui fait une erreur de l'ordre de 5.10^{-4}. C'est l'une des raisons de la réserve faite ci-dessus sur la précision des résultats généraux.

III. 5. 8 - Schéma général de l'appareillage.

Le schéma général de l'appareillage est donné figure 42. Il comprend entre les pièces polaires 1 et 2 d'un électroaimant, une sonde 3, comprenant la self - inductance plongée dans la glycérine. La référence 4 désigne le câble coaxial rigide reliant l'élément 3 au condensateur d'accord et aux circuits de l'élément 5 décrits par G.C. Lowe [55]. Les circuits sont alimentés grâce à une alimentation stabilisée 7. L'élément 5 est relié aux bornes de balayage vertical de l'oscilloscope 10 par un amplificateur à transistors 8 et un filtre à capacités et résistances 9. Le circuit de balayage de champ comprend un transformateur à rapport variable 12, relié d'une part aux bobines de balayage 13 disposées autour des pièces polaires de l'électroaimant et d'autre part par le déphaseur 11 aux bornes de balayage horizontal de l'oscilloscope 10. La figure 43 est une vue générale de cet appareillage de mesures fractionnant à 9 500 Mc/s environ.

III. 5. 9 - Résultats des mesures.

III.5.9.1 - Recherche de l'erreur dûe à la valeur du diamètre de la sphère en ferrite.

Cette recherche a été faite sur le composé $Li_2O; 5\,Fe_2O_3$ fritté à 1 100°C. Les mesures ont été faites à 9 581 Mc/s, à 9 535 Mc/s et à 31 250 Mc/s.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans les tableaux 26, 27 et 28, donnant la fréquence de mesure f, le diamètre des sphères d, le champ de résonance H en oersteds et les facteurs gyromagnétiques efficaces g_{eff}. Les figures 44 et 45 montrent que la relation entre d^2 (mm^2) et le champ de résonance H, a une allure assez linéaire.

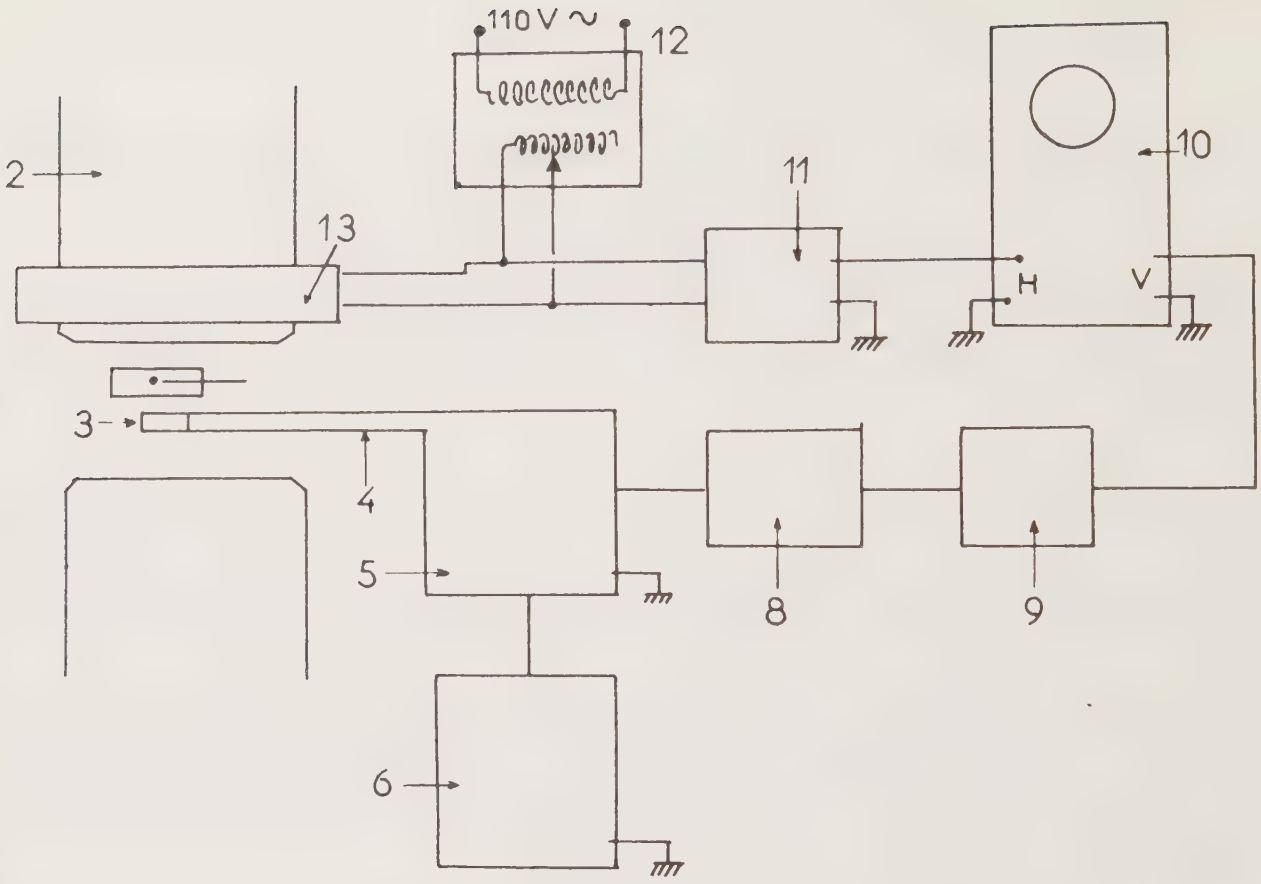


Figure 42 - Schéma du dispositif de mesure du champ statique à sonde à résonance nucléaire.

Les valeurs extrapolées de g_{eff} (ext) pour $d^2 = 0$ sont données dans le tableau 29.

En appliquant la formule d'Okamura [42] : $g_{eff} = g^{\circ}_{eff}\ (H + H_i)$, on trouve sur deux échantillons les valeurs :

$$g^{\circ}_{eff} = 1,998 \pm 0,004 \ ; \ H_i = 231 \text{ oe.}$$

$$g^{\circ}_{eff} = 1,996 \pm 0,004 \ ; \ H_i = 222 \text{ oe.}$$

Tableau 26

f (Mc/s)	d (mm)	d^2(mm^2)	H oerst.	g ext.
9581 Mc/s	1,43	2,04	3275	2,090
	1,05	1,10	3245,5	2,109
	0,64	0,41	3214	2,129
	0,55	0,303	3210 3204	2,132 2,136
	0,50	0,25	3210 3204	2,132 2,136

Tableau 27

f (Mc/s)	d (mm)	d^2(mm^2)	H oerst.	g ext.
9535 Mc/s	1,5	2,25	3438	1,981
	1,3	1,69	3361	2,027
	1,1	1,21	3300	2,064
	0,9	0,81	3286	2,073
	0,79	0,62	3244	2,100
	0,66	0,44	3234	2,107
	0,50	0,25	3213	2,121

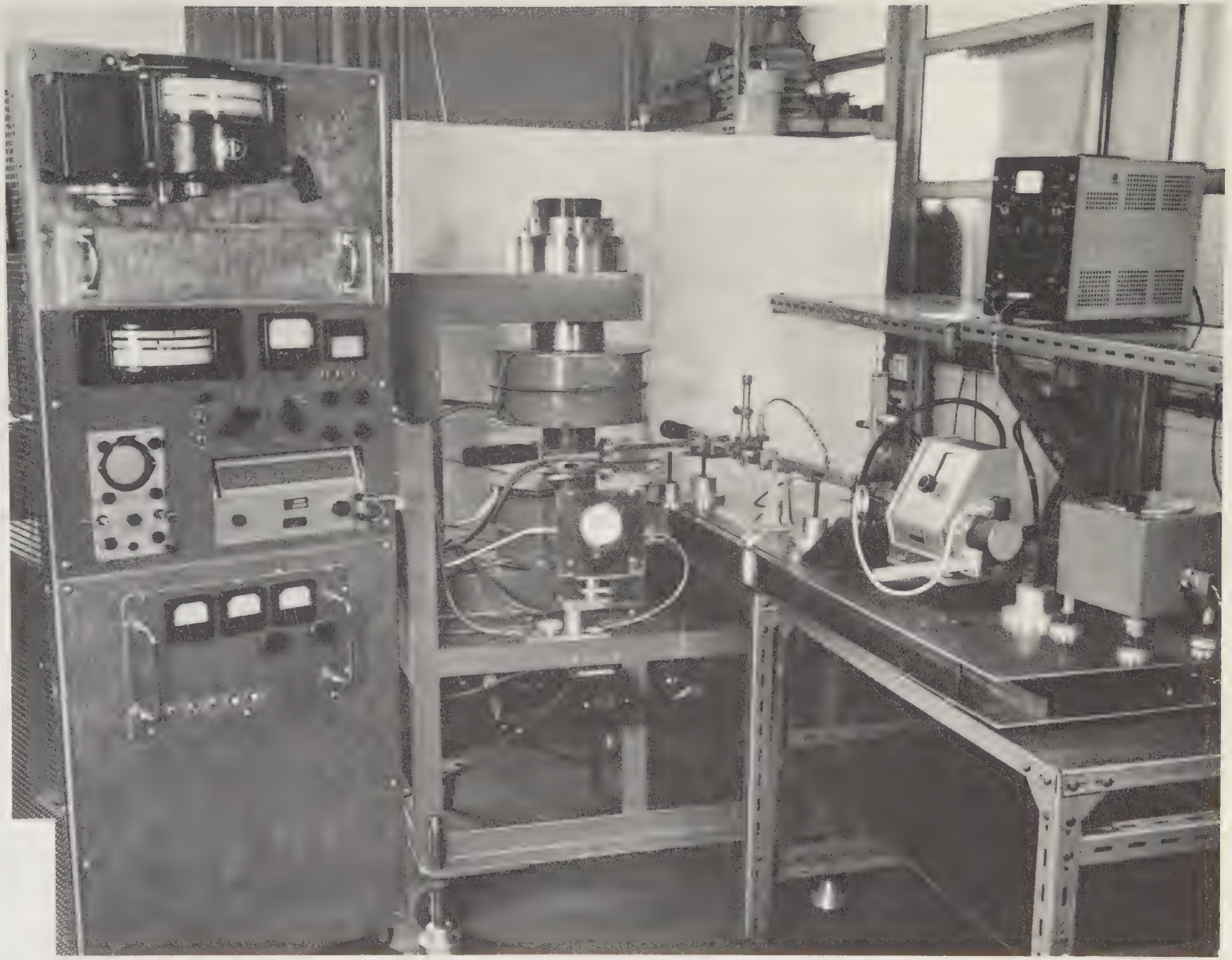


Figure 43 - Vue de l'ensemble de l'appareillage de mesure du rapport gyromagnétique g_{eff} à 9 500 M /s.

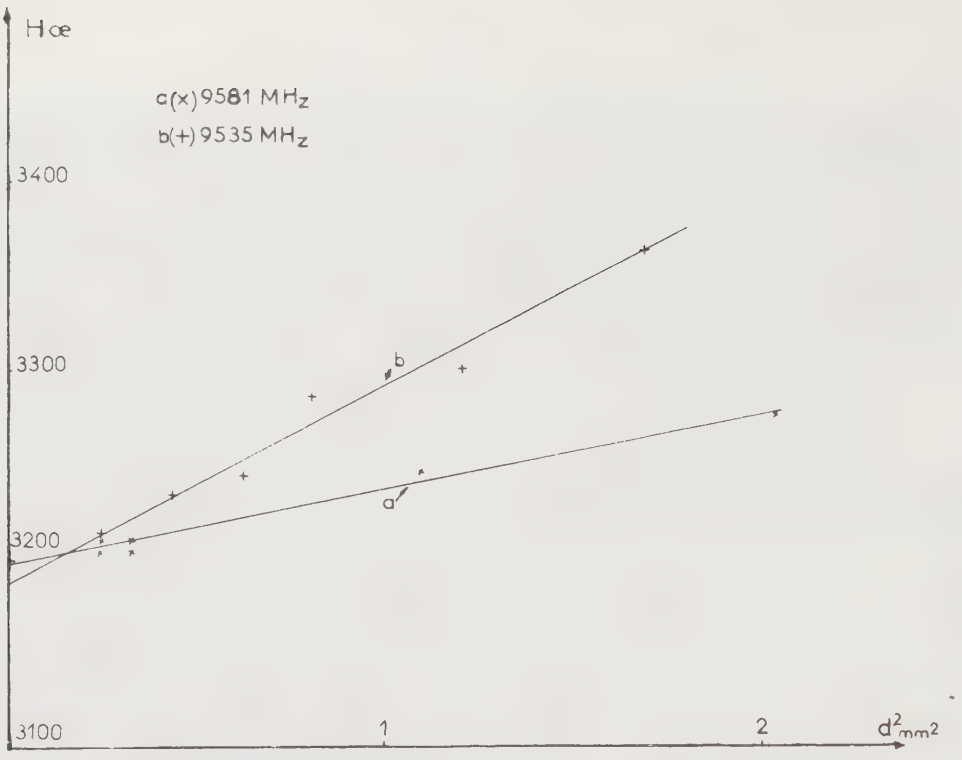


Figure 44 - Champ de résonance Hœ en fonction du carré du diamètre d des sphères en Li^2O; 5 Fe^2O^3.

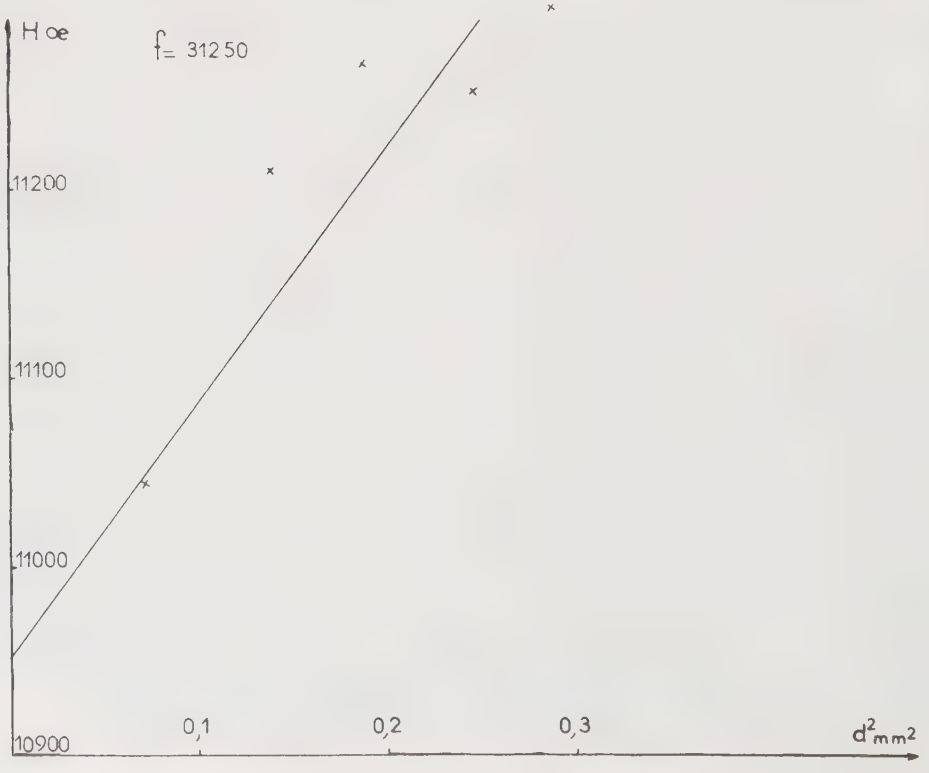


Figure 45 - Champ de résonance Hœ en fonction du carré au diamètre d des sphères en Li^2O; 5 Fe^2O^3.

Tableau 28

f (Mc/s)	d (mm)	$d^2(mm^2)$	H oerst.	g_{eff}
31.250 Mc/s	0,54	0,29	11296	1,976
	0,5	0,25	11252	1,984
	0,44	0,19	11264	1,982
	0,37	0,14	11210	1,991
	0,27	0,073	11044	2,021

Tableau 29

f (Mc/s)	H	$g_{eff(d^2=o)}$
9581	3187	2,137
9535	3197	2,139
31250	10950	2,038

Cette méthode est très longue et n'a pas pu être appliquée à tous les composés.

III. 5. 9. 2 - La série A_1: Li_2O; (1-x) Fe_2O_3.

Le tableau 30 donne les valeurs de g_{eff} mesurées sur cette série vers 9 500 Mc/s et vers 31 000 Mc/s ainsi que les valeurs de g°_{eff} et de H_i.

Tableau 30

x	f = 9 500 Mc/s				f = 31 000 Mc/s				g°_{eff}	H_i (oerst.)
	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}		
-0,3	0,8	9584,5	2997	2,284	0,42	31226	11008	2,026	1,930	551
-0,2	0,8	9579,5	3116	2,196	0,42	31222	11078	2,013	1,942	408
-0,1	0,8	9579,5	3241	2,111	0,42	31224	11143	2,001	1,956	256
0	0,8	9580	3238	2,113	0,42	31250	11200	1,992	1,949 *1,998	*282 *230
0,1	0,8	9582,5	3265	2,096	0,42	31250	11131	2,003	1,965	218
0,2	0,8	9582,5	3244	2,110	0,4	31250	11096	2,010	1,968	233
0,3	0,8	9582,5	3185	2,149	0,4	31226	11079	2,013	1,958	310
0,4	0,8	9582,5	3054,5	2,224	0,4	31224	11025	2,023	1,939	474
0,5	0,8	9582,5	2933,5	2,332	0,4	31224	10975	2,038	1,930	613
0,6	0,8	9582,5	2860	2,343	0,8	31222	11098	2,010	1,876	788

* obtenus par extrapolation vers d = 0.

Il apparaît immédiatement que pour x = 0, l'écart entre la valeur de g°_{eff} obtenue en prenant la précaution d'extrapoler les mesures pour les diamètres nuls des sphères de mesure et la valeur obtenue sans cette précaution atteint $2,5.10^{-2}$ bien que les mesures aux deux fréquences 9 500 et 31 000 Mc/s soient faites avec une erreur inférieure à 10^{-3} et que l'erreur sur les éléments de mesure (fréquences, champ), est estimée à 10^{-4}.

Sur la figure 46 les courbes a et b correspondent aux valeurs de g_{eff} mesurées à 9 500 et 31 000 Mc/s (série A_1). La courbe c a été traçée avec les points expérimentaux relevés à 9 500 Mc/s sur la série A_2. Il apparaît que seule l'allure générale des courbes a et c est comparable. L'interprétation des courbes a et b ne paraît guère possible. En effet, on ne voit pas les raisons pour lesquelles la valeur de g_{eff} dépendrait ainsi du taux de la phase étrangère $Li_2O\ Fe_2O_3$ ou $\alpha\ Fe_2O_3$ et de la fréquence.

Par contre, en considérant les valeurs de g°_{eff} déterminées grâce à la relation d'Okamura [42], et en tenant compte de l'erreur due au fait qu'il n'a pas été procédé à l'extrapolation vers la valeur nulle du diamètre de la sphère de mesure, depuis x = - 0,1 jusqu'à x = + 0,3, la valeur de g°_{eff} peut être considérée comme constante et très voisine de 2 (la valeur la plus précise déterminée pour x = 0 : g°_{eff} = 1,998).

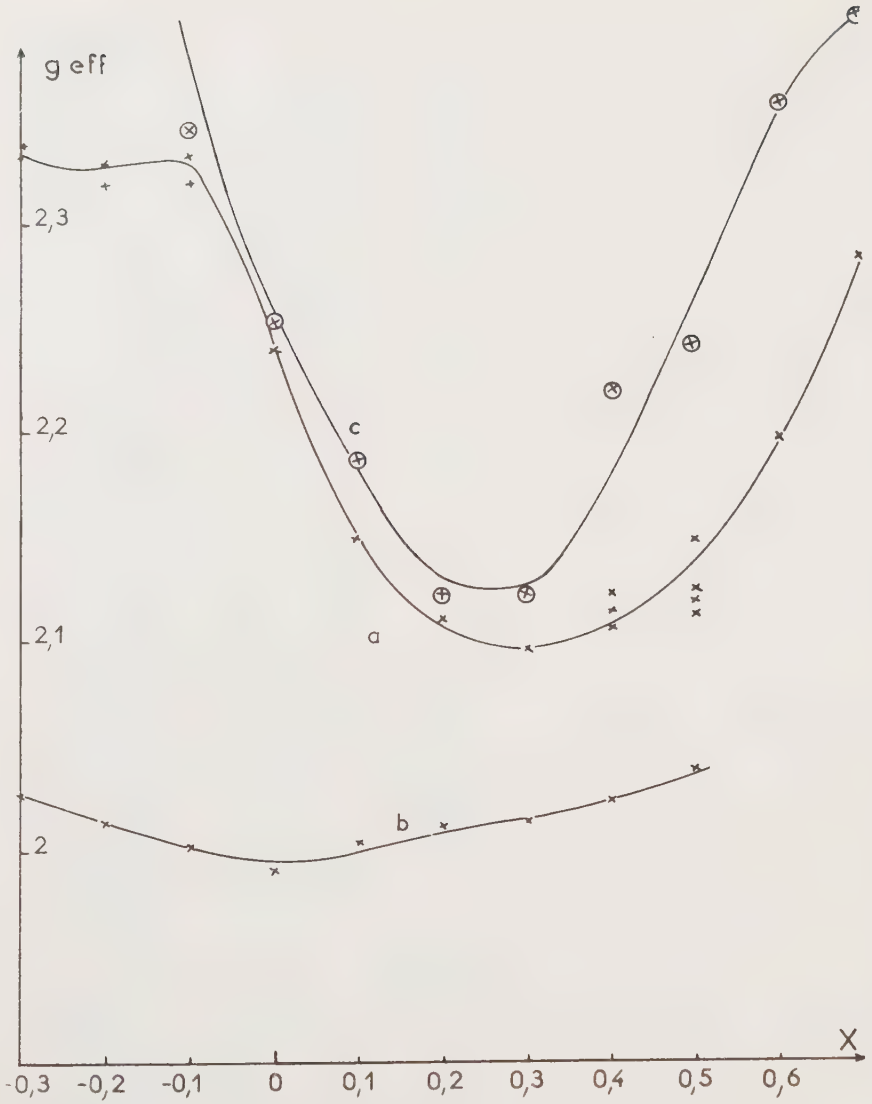


Figure 46 - Rapports gyromagnétiques des composés Li^2O ; 5 (1-x) Fe^2O^3.
a) à 9 500 Mc/s (1er essai - Série A_1) ;
b) à 31 000 Mc/s (")
c) à 9 500 Mc/s (2ème essai - Série A_2).

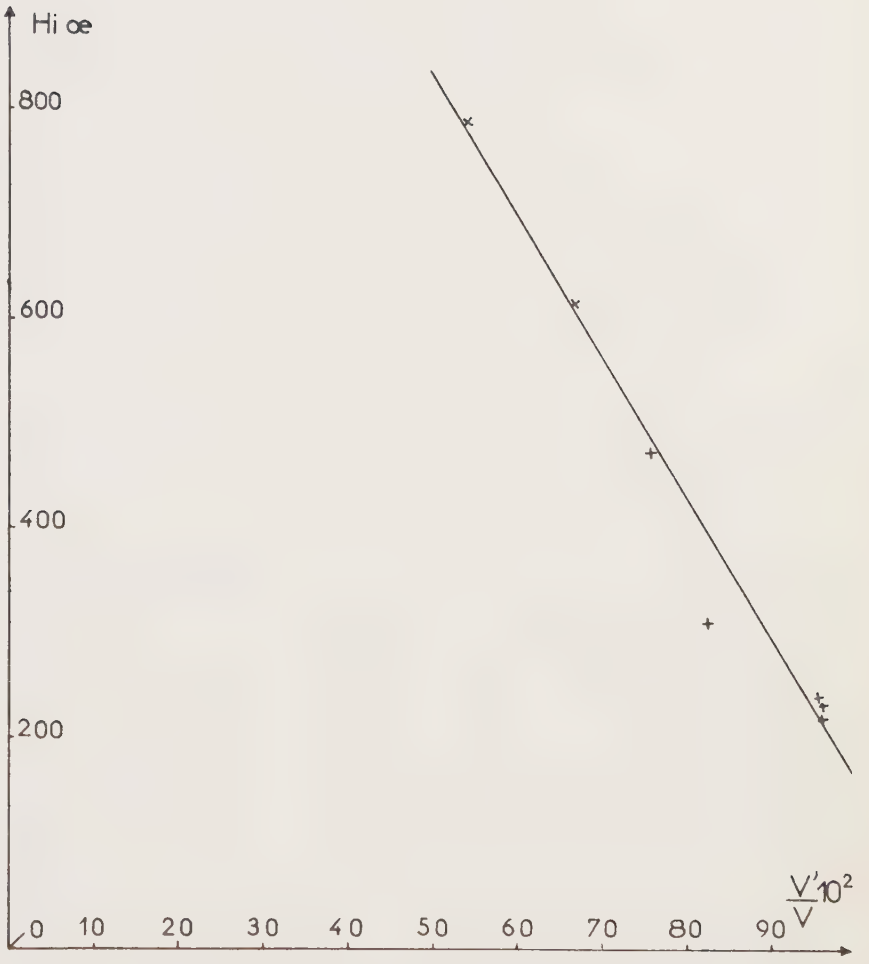


Figure 47 - Champ interne H_i des composés Li^2O 5 (1-x) Fe^2O^3 (1er essai série A_1) en fonction du volume relatif (en %) occupé par la phase : Li^2O, 5 Fe^2O^3.

Pour $x < 0,1$ ou $x > 0,3$, la valeur de g^{o}_{eff} diminue très sensiblement. Cependant, il ne faut pas oublier que le taux de phase non ferrimagnétique augmente considérablement de telle sorte qu'il n'est plus possible d'admettre que la mesure est effectuée sur des sphères homogènes du point de vue magnétique. Dans ces conditions les relations de base ne sont plus valables.

Dans le tableau 30 sont données les valeurs du champ interne H_i. Il pourrait être intéressant de l'interpréter. Divers auteurs (cf, ex. [57] et bibliog. etc.), proposent d'attribuer le champ interne à l'anisotropie et aux facteurs démagnétisants : défauts dus aux pores ou aux inclusions non magnétiques. Diverses formes d'expressions mathématiques donnant H existent dans la littérature.

Une tentative a été faite pour vérifier une expression de la forme :

$$H_i = a \frac{K_1}{M_S} + b \frac{V'}{V} \cdot 4\pi M_S \qquad (56)$$

où a et b sont des constantes, K_1 la constante d'anisotropie du premier ordre, M_S le moment à saturation par cm^3 de matière, V' le volume total de phase magnétique et V le volume total de l'échantillon.

Le tableau 31 donne les éléments calculés :

Tableau 31

x	d_x	d_m	$\frac{d_m}{d_x} 10^2$	Proportion en % du volume de $Li_2O\ 5\ Fe_2O_3 = \frac{V'}{V} 10^2$	H_i
0	4,75	4,54	95,6	95,6	239
0,1	4,74	4,72	99,5	96	218
0,2	4,725	4,63	98	96	233
0,3	4,708	4,46	94,8	82,6	310
0,4	4,685	4,44	94,7	76	474
0,5	4,653	4,41	95,7	67,1	613
0,6	4,61	4,38	95,2	54,6	788
0,7	4,54	4,11	90,5	33	-
0,8	4,42	3,64	82,5	0	-

Dans ce tableau, d_x est la densité théorique obtenue en supposant que la phase non magnétique est Li_2O, Fe_2O_3 et que le mélange de Li_2O, $5\ Fe_2O_3$ avec Li_2O, Fe_2O_3 est conforme aux valeurs calculées du chapitre "Moments magnétiques". La densité mesurée est désignée par d_m.

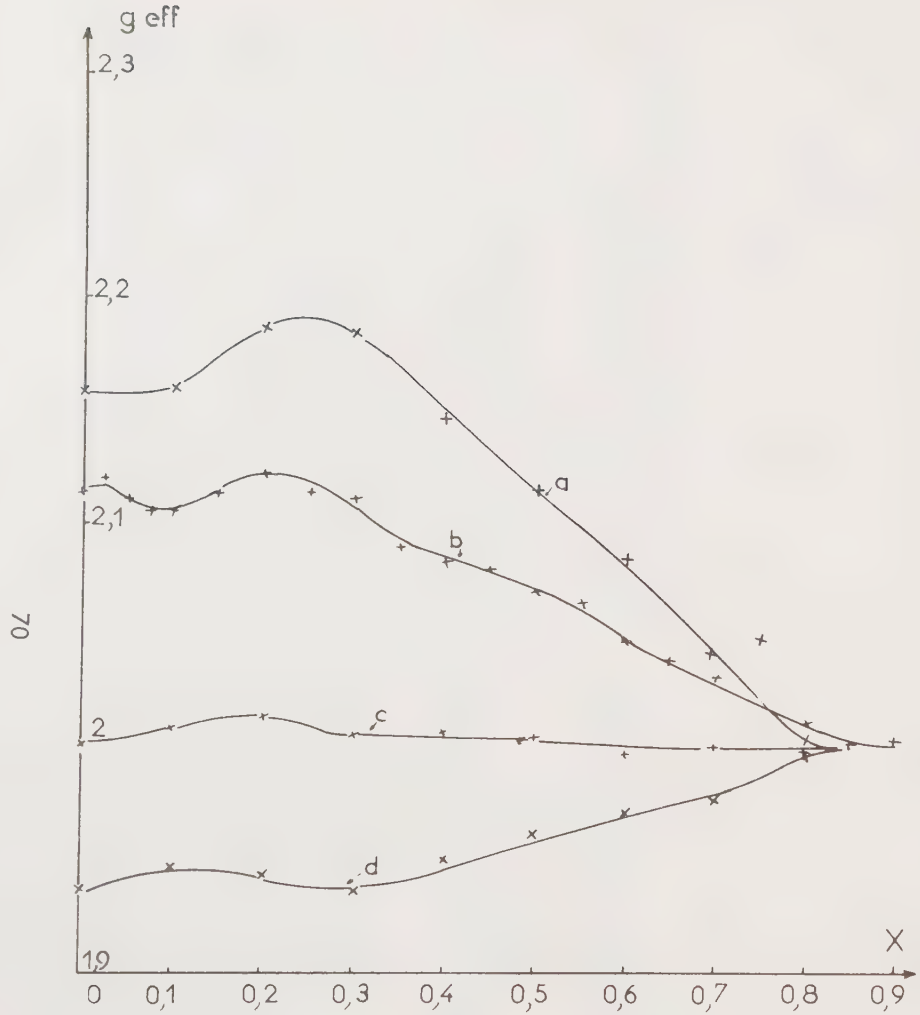
La figure 47 montre que dans ce cas, la courbe représentant H en fonction de $\frac{V'}{V}$ est une droite, (tout au moins jusqu'à $x = 0,6$), ce qui paraît confirmer l'expression [58].

A la température ambiante $\sigma_s = 60$, $M_S = \sigma_s\ d_x\ (x = 0) = 285$. D'où $b = 0,37$. La valeur de "a" n'a pu être déterminée car aucune valeur de K_1 n'a été trouvée dans la littérature.

III. 5. 9. 3 - Le système B : $\frac{1}{4}$ (1-x) (Li_2O ; $5\ Fe_2O_3$) x ($ZnO\ Fe_2O_3$).

Les mesures ont été faites sur les composés des systèmes B_1 et B_2 à 9 500 Mc/s. A 31 000 Mc/s, seul le système B_1 a été considéré. Les tableaux 32 et 33 donnent les valeurs obtenues. Celles-ci ont été portées figure 48 où les courbes a, c, d, correspondent aux valeurs de g_{eff} mesurées à 9 500 Mc/s, 31 000 Mc/s et aux valeurs de g_{eff} calculées de la série B_1, et la courbe b correspond aux valeurs de g_{eff} mesurées à 9 500 Mc/s. de la série B_2.

La différence entre les courbes a et b peut être expliquée par une différence de densités réelles des matériaux des deux séries, compte tenu des éléments dégagés au cours de la discussion ayant porté sur le champ interne H_i.



Figures 48 - Rapports gyromagnétiques des composés :
$\frac{1}{4}$ (1-x) [Li^2O, 5 Fe^2O^3], x Zn O Fe^2O^3

a) à 9 500 Mc/s (Température de synthèse 1 100°C).
b) à 9 500 Mc/s (" 1 200°C).
c) à 31 000 Mc/s (" 1 100°C).
d) Calculés par la relation d'Okamura à partir des courbes a) et c).

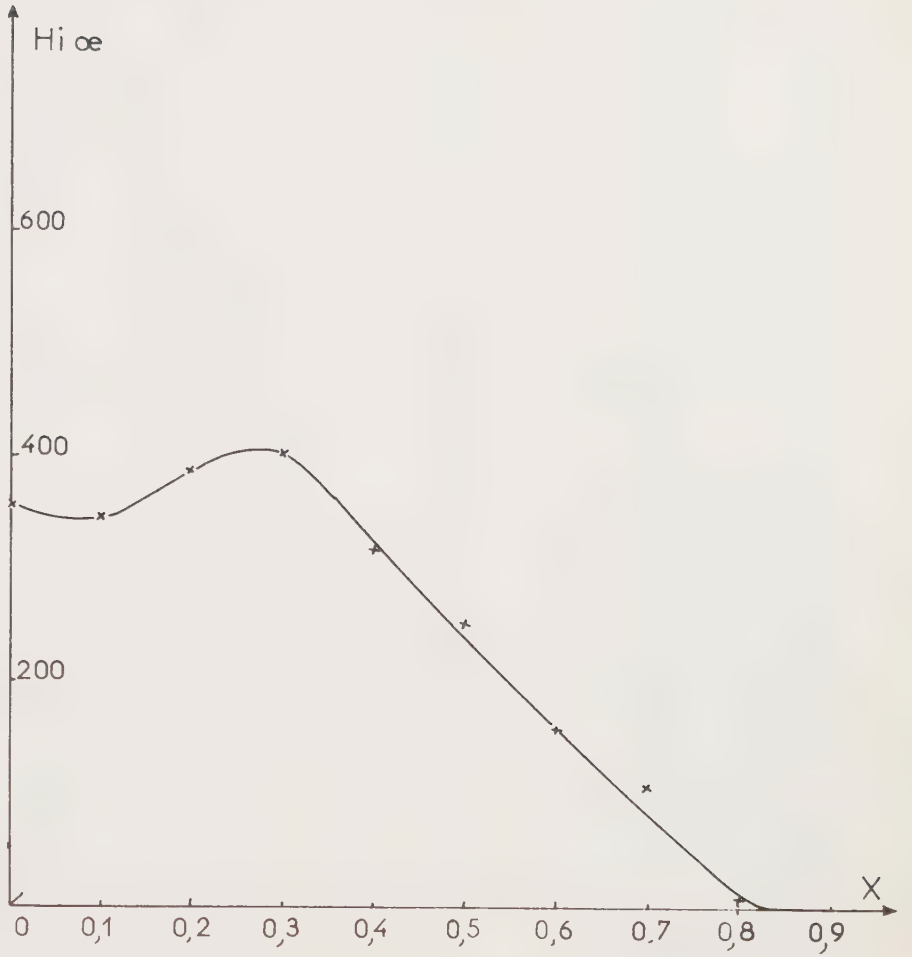


Figure 49 - Champ interne correspond au cas d) de la figure 48).

Tableau 32

x	f = 9 500 Mc/s				f = 31 000 Mc/s				g°_{eff}	H_i
	d	f	H	g_{eff}	d	f	H	g_{eff}		
0	0,8	9529	3154	2,158	0,4	31222	11150	2,001	1,938	359
0,1	"	"	3151	2,160	0,43	31224	11109	2,008	1,947	345
0,2	"	"	3112	2,187	0,41	"	11079	2,014	1,944	388
0,3	0,5	"	3115	2,185	0,4	31218	11118	2,006	1,936	401
0,4	0,8	"	3170	2,147	0,375	"	11109	2,008	1,951	318
0,5	"	"	3218	2,115	0,38	"	11116	2,005	1,962	252
0,6	"	"	3264	2,085	0,44	"	11123	1,997	1,971	158
0,7	0,5	"	3334	2,042	0,37	"	11166	2,000	1,978	107
0,8	1,8	"	3398	2,003	0,41	"	11149	1,999	1,999	0

Les valeurs de g°_{eff} sont inférieures à 2 et tendent vers 2, mais ceci peut s'expliquer par le fait qu'elles ont été obtenues sans extrapolation vers les valeurs nulles des diamètres des sphères.

D'autre part, l'influence de cette extrapolation s'atténue lorsque la valeur du moment magnétique diminue. C'est ce qui arrive lorsque x croît de 0,3 à 0,8. La figure 49 représente la variation de H_i en fonction de x. Excepté le point correspondant à x = 0, la courbe rappelle l'allure de celle des moments magnétiques. Cependant aucun calcul n'est possible la valeur de K_1 étant inconnue.

Tableau 33 (Série B)

x	d (mm)	f (Mc/s)	H (oe)	g_{eff}
0	0,5	9582	3236	2,115
0,025	0,8	9529	3220	2,114
0,03	"	"	3211	2,120
0,025	"	"	3225	2,111
0,10	"	"	3230	2,107
0,15	"	"	3226	2,110
0,20	"	"	3218	2,115
0,25	"	"	3208	2,122
0,30	"	"	3234	2,105
0,35	"	"	3224	2,111
0,40	"	"	3256	2,090
0,45	"	"	3267	2,083
0,50	"	"	3271	2,681
0,55	"	"	3287	2,071
0,60	"	"	3295	2,066
0,65	"	"	3322	2,049
0,70	"	"	3336	2,040
0,75	"	"	3345	2,035
0,80	"	"	3322	2,049
0,85	"	"	3384	2,011
0,90			3401	2,001
0,95	1,8	9528	3397	2,003

III. 5. 9. 4 - Les séries C: $(1-x)\ (Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3)$, $x\ (Li_2O\ ;\ 5\ Al_2O_3)$.

Les mesures des valeurs de g_{eff} ont été effectuées sur les composés des séries C_3', C_1'', C_2'' et C_1' à 9 500 Mc/s et à 31 000 Mc/s. Les résultats des mesures sont donnés dans les tableaux 34, 35, 36 et 37 et ont permis de tracer les courbes des figures 50 à 57.

Tableau 34 (Série C_3')

x	f = 9 500 Mc/s				f = 31 000 Mc/s				g°_{eff}	H_i
	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}		
0	0,8	9580	3222	2,124	0,34	31216	11148	2,050	1,949	+287
0,05	"	9582	3265	2,096	0,36	31222	11184	1,994	1,952	+241
0,15	"	"	3246	2,109	0,42	31218	11068	2,016	1,976	+218
0,25	"	"	3202	2,138	0,42	31218	10995	2,028	1,983	+249
0,35	"	"	1830	3,74						
	"	"	3200	2,14						
0,45	"	"	3231	2,112	0,81	31218	10935	2,039	2,006	+180
0,55	"	"	3375	2,015	0,48	31218	11131	2,003	1,992	+ 32
0,65	"	"	3402	2,012						

Tableau 35 (Série C_1'')

0,1	0,8	9581	3229	2,119	0,46	31218	11114	2,006	1,960	311
0,2	"	9525	3201	2,125	0,48	"	10944	2,037	2,000	208
0,3	1,9	9581	3179	2,153	0,65	"	10724	2,079	2,048	209
0,3	"	"	2640	2,6		"				
0,4	"	"	2775	2,466	0,84	"	10795	2,065	1,927	826
0,5	"	"	3319	2,062	0,74	"	10945	2,037	2,026	105

Tableau 36 (Série C_2'')

x	f = 9 500 Mc/s				f = 31 000 Mc/s				g°_{eff}	H_i
	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}		
0	0,8	9580	3222	2,121	0,44	31224	11161	1,998	1,947	292
0,05	0,8	"	3257	2,101	0,38	"	11121	2,005	1,966	224
0,1	"	"	3210	2,132	0,42	"	11042	2,019	1,974	257
0,5	"	"	3260	2,099	0,40	"	11025	2,022	1,991	177
0,20	1,8	"	3275	2,092						
"	0,9	"	3230	2,119	0,48	"	10940	2,038	2,005	183
0,25					0,6	"	10630	2,098		
"	1,9	"	3342	2,05						
0,35		"			0,82	31218	9404	2,371		
0,40	1,8	"	1450	4,73						

Tableau 37

x	f = 9 500 Mc/s				f = 31 000 Mc/s				g°_{eff}	H_i
	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}	d(mm)	f(Mc/s)	H(oe.)	g_{eff}		
0,2500	1,5	9536	3240	2,102	0,7	31224	11005	2,026	1,995	175
0,2625	1,4	"	3236	2,105	0,8	"	11042	2,019	1,984	197
0,2750	1,5	"	3248	2,097	0,81	31222	11021	2,024	1,993	170
0,2875	1,5	"	3227	2,111	0,73	31218	10897	2,046	2,019	146
0,3000	1,5	"	3226,5	2,111	0,80	"	10926	2,040	2,012	159
0,3125	1,5	"	3202	2,127	0,85	"	10899	2,046	2,011	183
0,3250	1,83	"	3111	2,189	0,84	"	10874	2,051	1,995	303
0,3375	1,8	"	3120	2,183	0,81	"	10811	2,062	2,014	262
0,3500	1,8	"	2905	2,345	0,85	"	10823	2,060	1,956	577
0,3605	1,8	"	3250	2,692						
0,3750	1,8	"	3152	2,175	0,86	31218	10898	2,046	1,994	283
0,3875	1,8	"	3132	2,175						
0,4000	1,7	"	3101	2,197	0,86	"	10892	2,047	1,988	325
0,4125	1,6	"	3123	2,181	0,79	"	10912	2,044	1,989	302
0,4250	1,6	"	3069	2,219	0,80	"	10905	2,045	1,976	377
0,4515	1,5	"	3142	2,168	0,82	"	10957	2,035	1,982	295
0,4500	1,5	"	3114	2,187	0,82	"	10870	2,051	1,997	297

Les figures 50, 52, 54 et 56 représentent les variations de g_{eff} en fonction de x : les courbes désignées par la lettre "a" correspondent aux mesures à 9 500 Mc/s, celles désignées par la lettre "b" aux mesures faites à 31 000 Mc/s. La lettre "c" désigne les courbes représentant les variations de g°_{eff} en fonction de x. Les figures 51, 53, 55 et 57 représentent les variations du "champ interne" H_i en fonction de x.

L'allure générale des variations de g_{eff}, de g°_{eff} et de H_i en fonction de x se retrouve pratiquement dans toutes les séries de composés mesurés.

Comme ci-dessus, prises isolément les courbes correspondant aux mesures à 9 500 Mc/s et à 31 000 Mc/s soulèvent des difficultés d'interprètation.

Par contre, les valeurs de g°_{eff} peuvent être commentées. Sur ces courbes, g°_{eff} augmente légèrement depuis : 1,95 pour x = 0 à 2, (sauf pour la série C_3^1) pour x = 0,2. Du fait que ces résultats ont été obtenus sans extrapolation vers les valeurs nulles des diamètres des sphères, il est difficile de conclure que la croissance de g°_{eff} ainsi obtenue est réelle et non pas une conséquence de la diminution du moment à saturation avec les valeurs croissantes de x.

Dans le voisinage de la valeur de x correspondant à la compensation des moments à la température ambiante, les phénomènes se compliquent. En outre, dans cette zone, les mesures deviennent délicates à cause des faibles valeurs du moment magnétique total et aussi parce que les courbes de pertes à la résonance sont larges.

En reprenant l'expression donnée ci-dessus :

$$g_{eff} = \frac{M_B - M_A}{\frac{M_B}{g_B} - \frac{M_A}{g_A}}$$

Si $g_B = g_A$, deux points singuliers peuvent apparaître, l'un où $M_B - M_A = 0$ $g_{eff} = 0$, et l'autre correspondant à $\frac{M_B}{g_B} - \frac{M_A}{g_A} = 0$ ce qui donne $g_{eff} \longrightarrow \infty$.

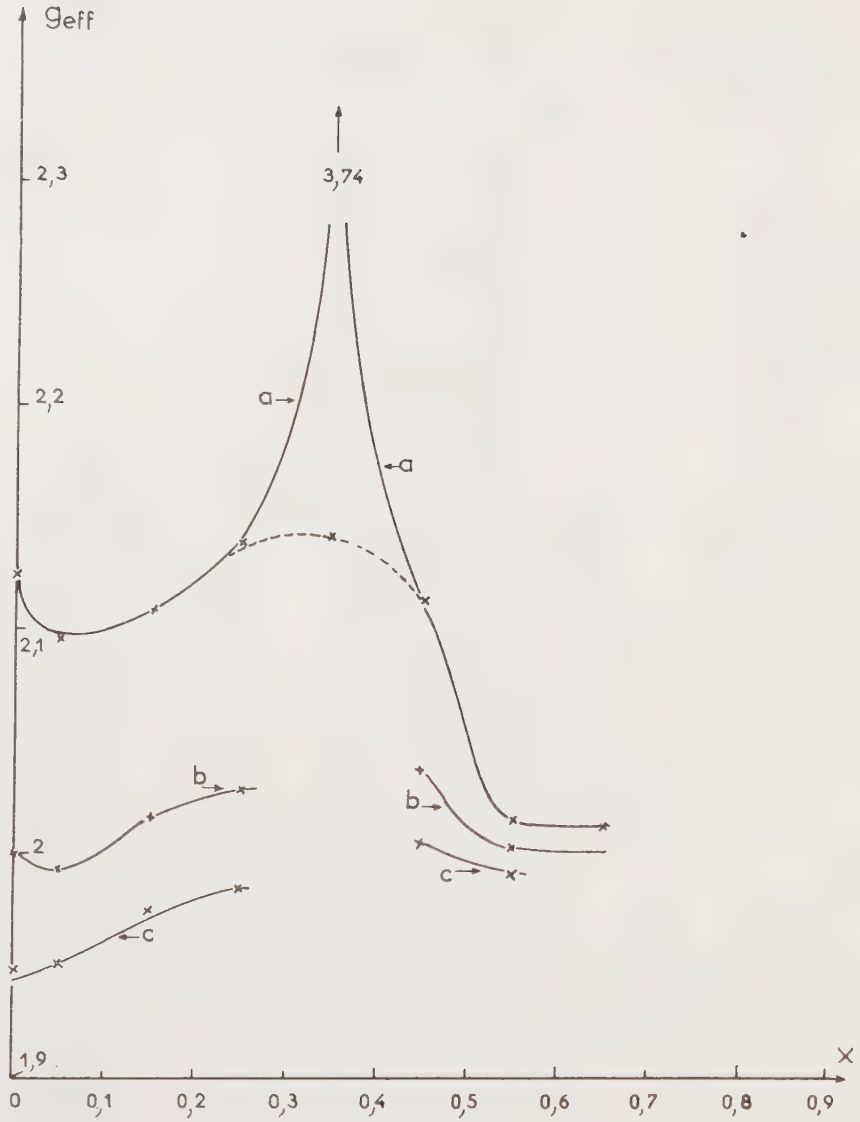


Figure 50 - Rapports gyromagnétiques des composés :
Li^2O; 5[(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 cristallisé. Température de synthèse 1 300°C).
a) à 9 500 Mc/s.
b) à 31 000 Mc/s.
c) Calculés par la relation d'Okamura.

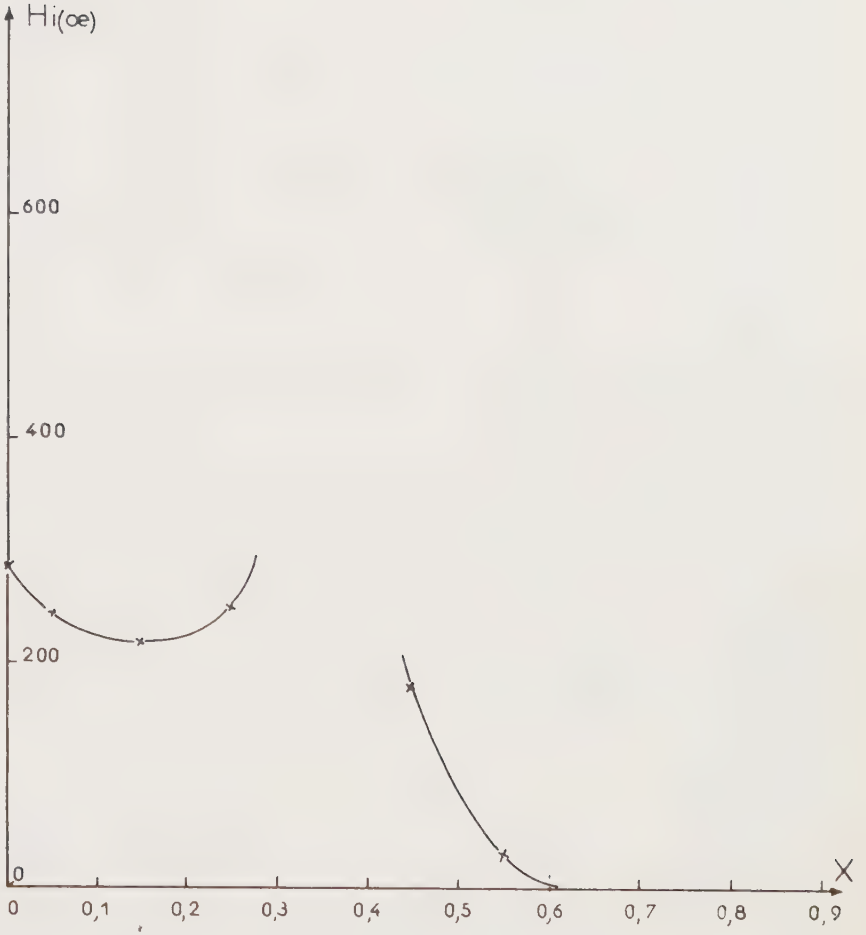


Figure 51 - Champs internes H_i correspondant à la courbe c (figure 50).

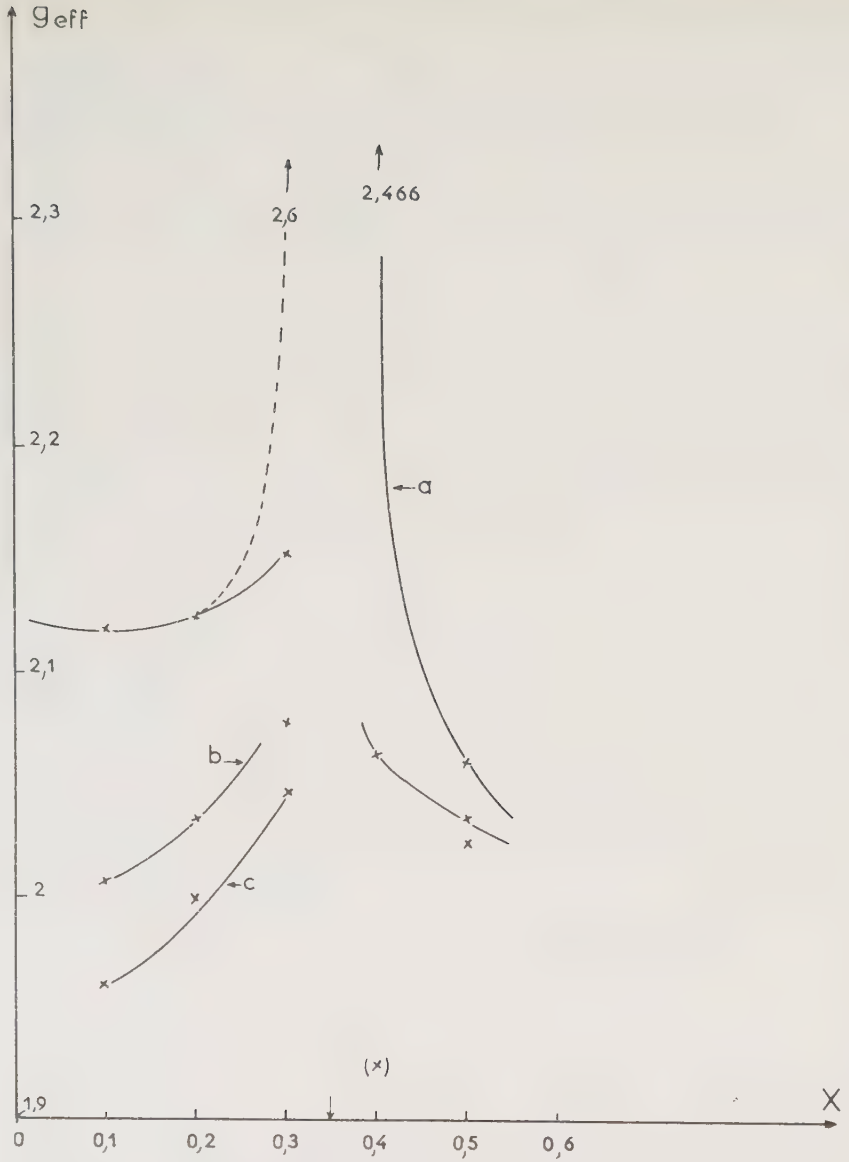


Figure 52 - Rapports gyromagnétiques des composés :
Li^2O; [5 (1-x) Fe^2O^3 x Al^2O^3].(Al^2O^3 amorphe, température de synthèse 1200-1300°C).
a) à 9 500 Mc/s.
b) à 31 000 Mc/s.
c) Calculés par la relation d'Okamura.

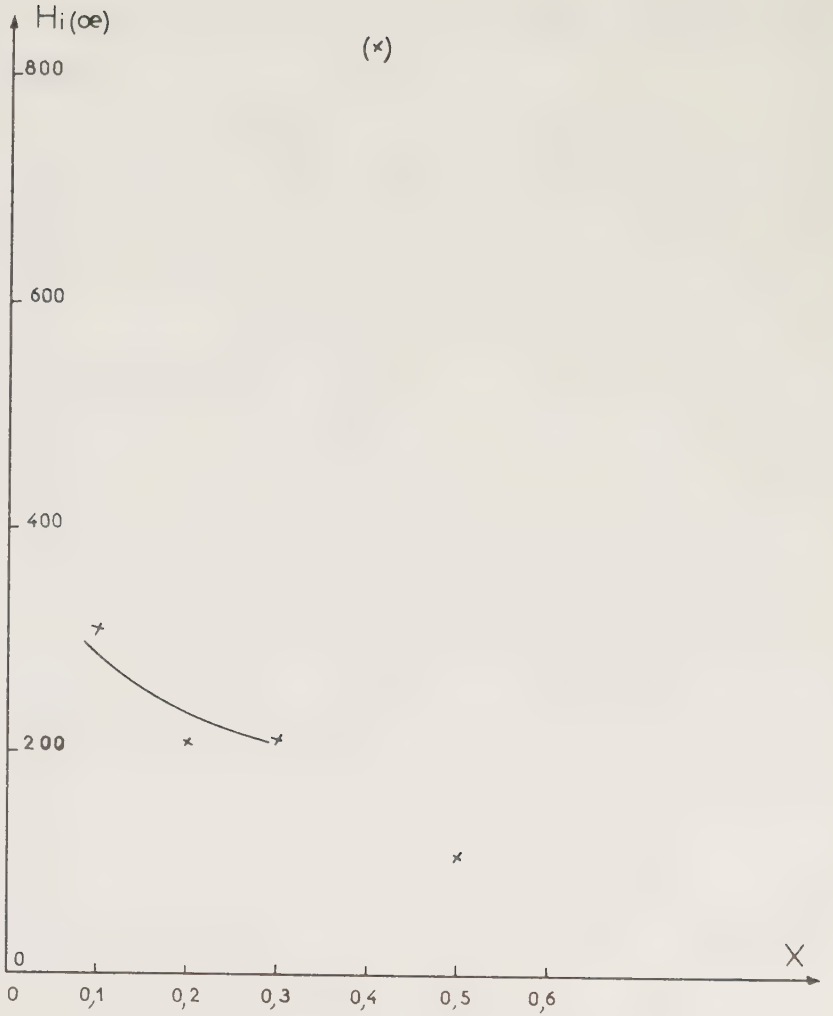


Figure 53 - Champ interne correspondant à la courbe c (figure 52).

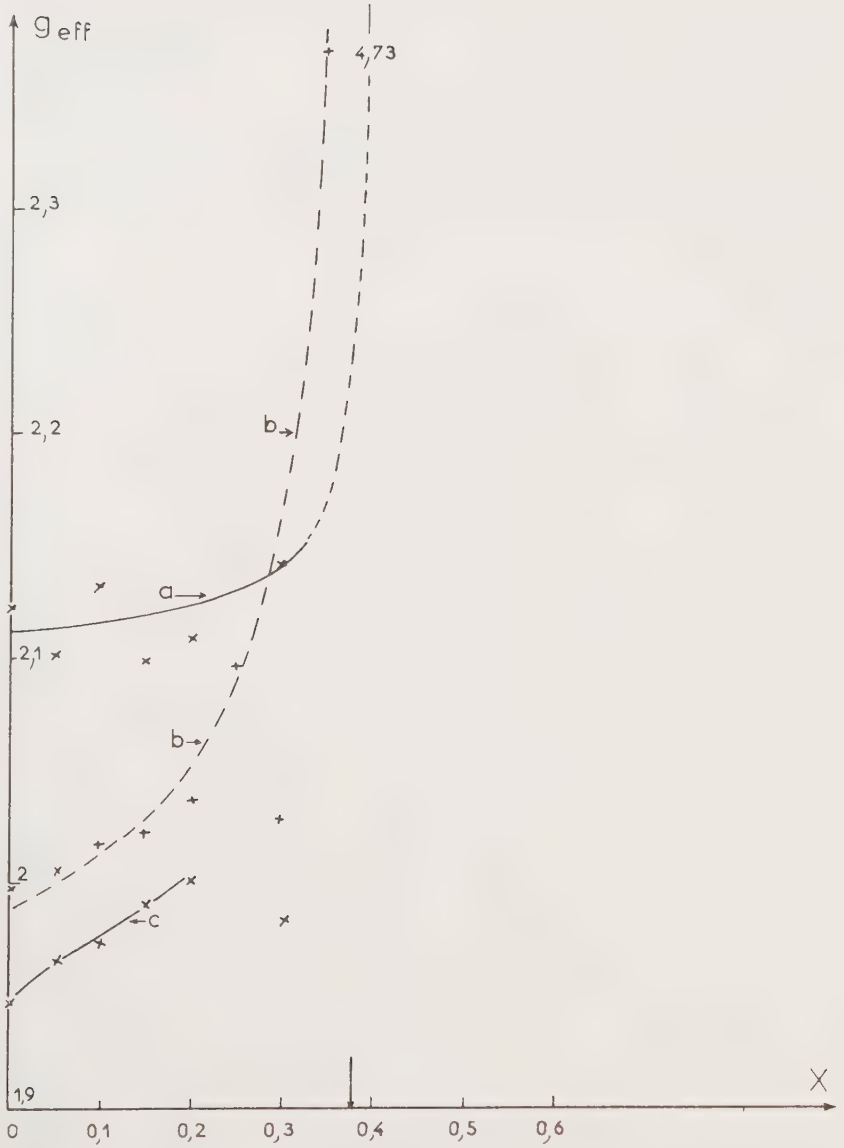


Figure 54 - Rapports gyromagnétiques des composés :
Li^2O ; 5[(1-x) Fe^2O^3 x Al^2O^3]. (Al^2O^3 amorphe, T. synthèse 1 050 - 1 300°C).
a) à 9 500 Mc/s.
b) à 31 000 Mc/s.
c) Calculés par la relation d'Okamura.

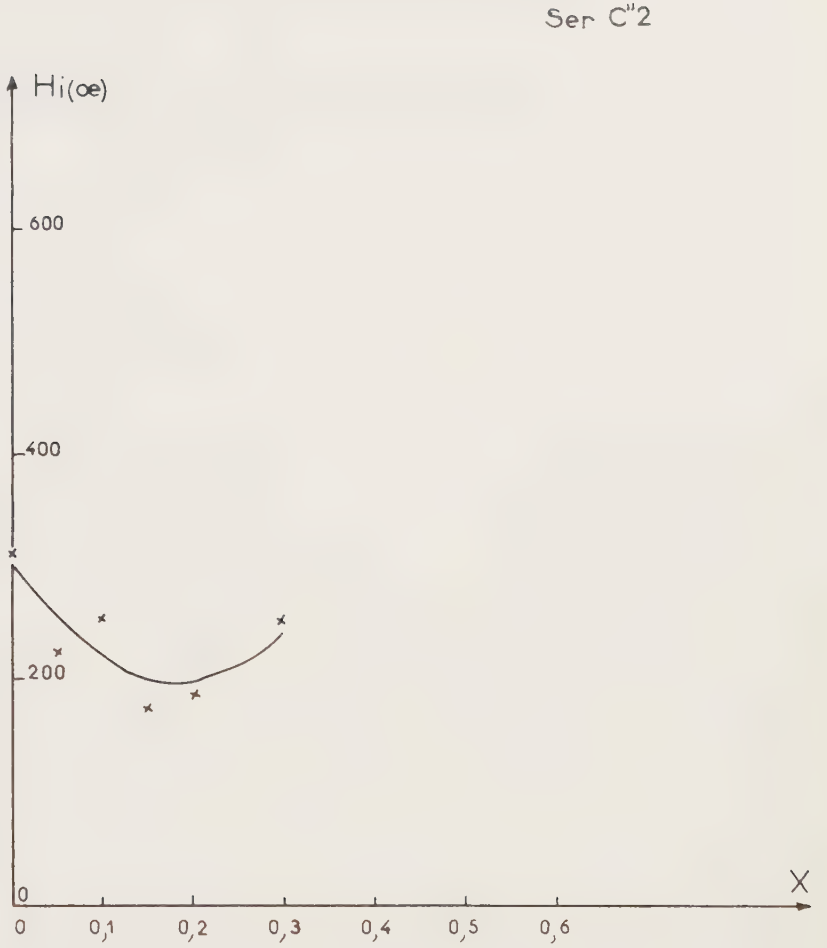


Figure 55 - Champ interne correspondant à la courbe c (figure 54)

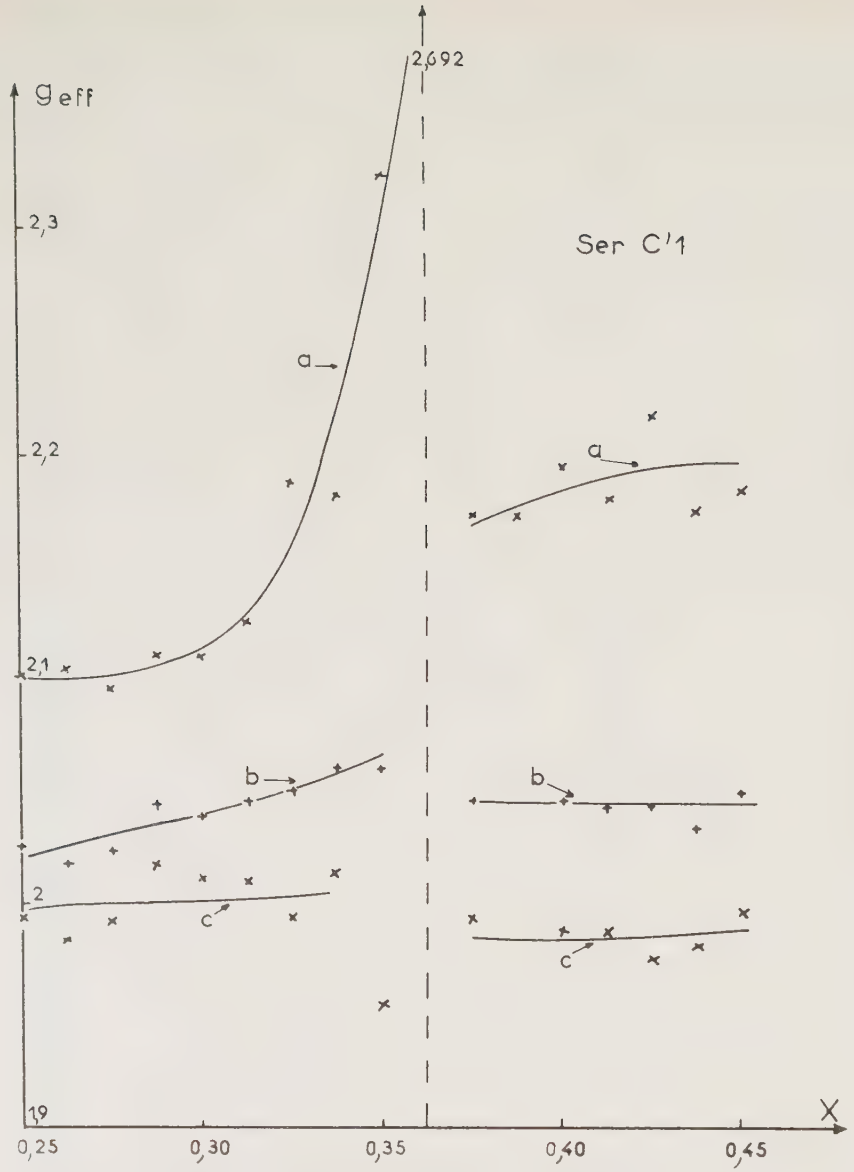


Figure 56 - Rapports gyromagnétiques des composés :
Li^2O; 5[(1-x) Fe^2O^3, x Al^2O^3]. (Al^2O^3 cristallisé T°. synthèse 1 300°C, 2ème essai).
a) à 9 500 Mc/s.
b) à 31 000 Mc/s.
c) Calculés par la relation d'Okamura.

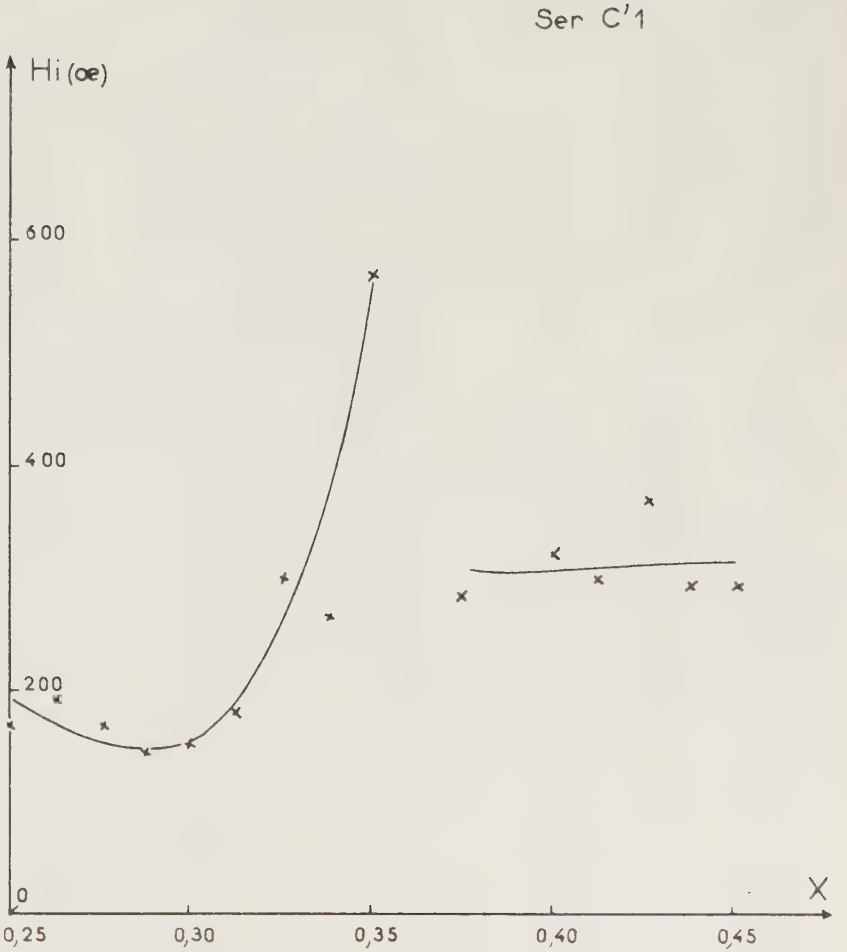


Figure 57 - Champs internes correspondant à la courbe c (figure 56).

En examinant le problème de plus près à la suite des calculs de R.K. Wangness [44], repris par B. Dreyfus [45] et par J. Paulevé [46], il apparaît que dans certains cas deux résonances peuvent être constatées, ce qui permettrait d'expliquer les valeurs de g_{eff} pour $x = 0,35$ (série C_3') et $x = 0,3$ (série C_1'') à 9 500 Mc/s. Cependant ces deux valeurs de g_{eff} n'ont pas été retrouvées à 31 000 Mc/s, peut être parce que la sensibilité de la mesure est moins grande que dans le cas précédent.

D'autre part, les points de mesure pour des valeurs de x supérieures à celle correspondant à la compensation, sont trop peu nombreux dans les séries C_3', C_1'' et C_2'' pour pouvoir tirer des conclusions certaines.

La série C_1' a été réalisée pour essayer d'étudier plus en détail la zone du point de compensation.

Cependant, les valeurs de g°_{eff} mesurées à 31 000 Mc/s et les valeurs de g_{eff} s'écartent peu de la valeur de 2.

Il n'est donc pas possible d'affirmer d'emblée que $g_A = g_B$ mais les mesures effectuées sur la série C_1' permettent d'affirmer que g_A est très voisin de g_B et tous les deux sont très voisins de 2.

Les valeurs trouvées pour la série C_2'' sont en bon accord avec les trois valeurs données par P.A. Miles [26] pour $x = 0,1$; $0,2$ et $0,3$. Cependant, cela peut être fortuit parce que les composés de P.A. Miles ont été préparés à 1 400°C. Cette température de frittage paraît être trop élevée pour ce type de matériaux. Ceci peut expliquer les différences notables entre les valeurs de H_i données par P.A. Miles et celles déterminées ici.

Là aussi il ne paraît pas possible de discuter les valeurs de H_i car celles de la constante d'anisotropie K_1 ne sont pas connues.

IV DISCUSSION GÉNÉRALE

Le présent chapitre est consacré à une discussion approfondie des résultats les plus importants acquis au cours de l'étude en tenant compte des travaux complémentaires entrepris en vue des vérifications de certains points les plus délicats

IV.1 - LA COMPOSITION FINALE DES MATIERES ETUDIEES -

La composition nominale des matériaux étudiés a été définie avec beaucoup de soin par le dosage précis des constituants. Cependant, leur composition finale peut être très légèrement différente. Cette différence peut être due :

a) à l'introduction d'un léger excès d'ions Fe^{+++} du fait de l'usure des moyens de broyage en acier,

b) à un léger défaut d'ions Li^{+} résultant de la sublimation du Lithium,

c) à la présence d'un faible taux d'ions divalents Fe^{++} apparaissant à la suite d'une dissociation de Fe_2O_3 au-dessus de 1 000°C.

L'étude chimique en vue de la mesure de ces faibles différences ne fait pas partie de l'objet de ce travail.

IV.2 - LA FORMATION DU FERROSPINELLE DE LITHIUM : $Li_2O ; 5\,Fe_2O_3$ -

La variation du moment à saturation σ_o du ferrite de Lithium $Li_2O ; 5\,Fe_2O_3$ (figure 17, § III.4.9.1), en fonction de la température du frittage T_{fr} montre qu'il est possible de réaliser ce produit avec $\sigma_o = 2,5\ \mu b$. En outre, elle suggère l'évolution suivante de la composition du produit lorsque T_{fr} croît, ($a_j > \varepsilon_1$ et $\varepsilon_i < 1$).

$$CO_3\ Li_2 + 5\ Fe_2O_3\ (\alpha)$$

$$\downarrow$$

$$(1-\varepsilon_1)\ (Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3) + (\varepsilon_1\ Li_2O + 5\ \varepsilon_1\ Fe_2O_3\ (\alpha))$$

$$\downarrow$$

$$Li_2O ; 5\ Fe_2O_3$$

$$\downarrow$$

$$a_1\,(Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3) + (\varepsilon_2\ Li_2O + \varepsilon_3 Li^{\nearrow} + \varepsilon_4 O_2^{\nearrow} + \varepsilon_5\ FeO + \varepsilon_6\ Fe_2O_3\ (\gamma))(?)$$

$$\downarrow$$

$$a_2\,(Li_2O\ ;\ 5\ Fe_2O_3) + (\varepsilon_2'\ Li_2O + \varepsilon_3'\ Li^{\nearrow} + \varepsilon_4'\ O_2^{\nearrow} + \varepsilon_5'\ FeO + \varepsilon_6'\ Fe_2O_3\ (\alpha))$$

$$\downarrow$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

Ce résultat ayant paru intéressant, deux essais ont été effectués afin de vérifier la variation de σ_o en fonction de T_{fr}.

Essai 1.

Un échantillon non fritté a été soumis à 10 cycles de frittage successifs à des températures T_{fr} croissantes. Le moment à saturation σ_o a été mesuré après chaque cycle de frittage.

Essai 2.

Dix échantillons non frittés ont été chacun soumis à un seul cycle de frittage à l'une des dix températures de frittage de l'essai 1.

Les résultats de ces deux essais, donnés dans le tableau 38, confirment les résultats précédents et montrent que la forme de la courbe $\sigma_o = f(T_{fr})$ dépend de la durée du frittage.

Tableau 38

Essais 1			Essais 2		
T_{fr}	σ_o/gr	$\sigma_o(\mu_B)$	T_{fr}	σ_o/gr	$\sigma_o(\mu_B)$
1050	66,3	2,458	1050	66,3	2,458
1075	66,9	2,481	1075	65,1	2,413
1100*	67,7	2,510	*1100	67,4	2,499
1125*	68,35	2,534	1125	65,75	2,438
1150	68,35	2,534	1150	66,2	2,455
1200*	68,5	2,540	*1200	67,35	2,497
1250	69	2,558	1250	67,2	2,492
1300*	69,7	2,584	*1300	68,6	2,544
1350	53,9	1,998	1350	67	2,484
1380	35,8	1,327	1380	49,1	1,821

* Ces valeurs furent mesurées à deux reprises.

IV.3 - LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS LE FERRITE $Li_2O ; 5 Fe_2O_3$ -

La transformation ordre-désordre dans le ferrite de Lithium correspond à une transition d'une répartition ordonnée à une répartition désordonnée des ions Li^+ et Fe^{+++} dans les sites B, (cf. II.2.3. [23], [25], [5], [58] et [21,II]).

IV.3.1 - Température de la transition ordre-désordre.

Le tableau 39 montre que la zone de températures : 700 - 750°C trouvée dans le § III.3.5. du présent travail définit une température moyenne, 725°C, légèrement inférieure à celle trouvée par d'autres auteurs :

Tableau 39

Auteurs	Plage de températures ordre-désordre	Température moyenne
de Boer.. [58]	725 à 745°C	735 °C
E. Kato [21.II]	-	750 °C
Présent travail § III. 3. 5.	700 à 750°C	725 °C

Le résultat trouvé ci-dessus a été vérifié et confirmé par un essai consistant à mesurer en fonction de la température la f.e.m. apparaissant aux bornes de deux couples fer-constantan connectés en opposition. La soudure "chaude" de l'un des couples est disposée dans un logement pratiqué dans une pièce de ferrite $Li_2O ; 5 Fe_2O_3$ et celle du second dans un logement pratiqué dans une pièce de ferrite de Zinc.

Etant donné que le passage ordre-désordre est endothermique et que, par conséquent, le passage inverse est exothermique, ces deux transitions sont marquées chacune par un extrêmum de la f.e.m. apparaissant aux bornes des deux couples (figure 57 bis)

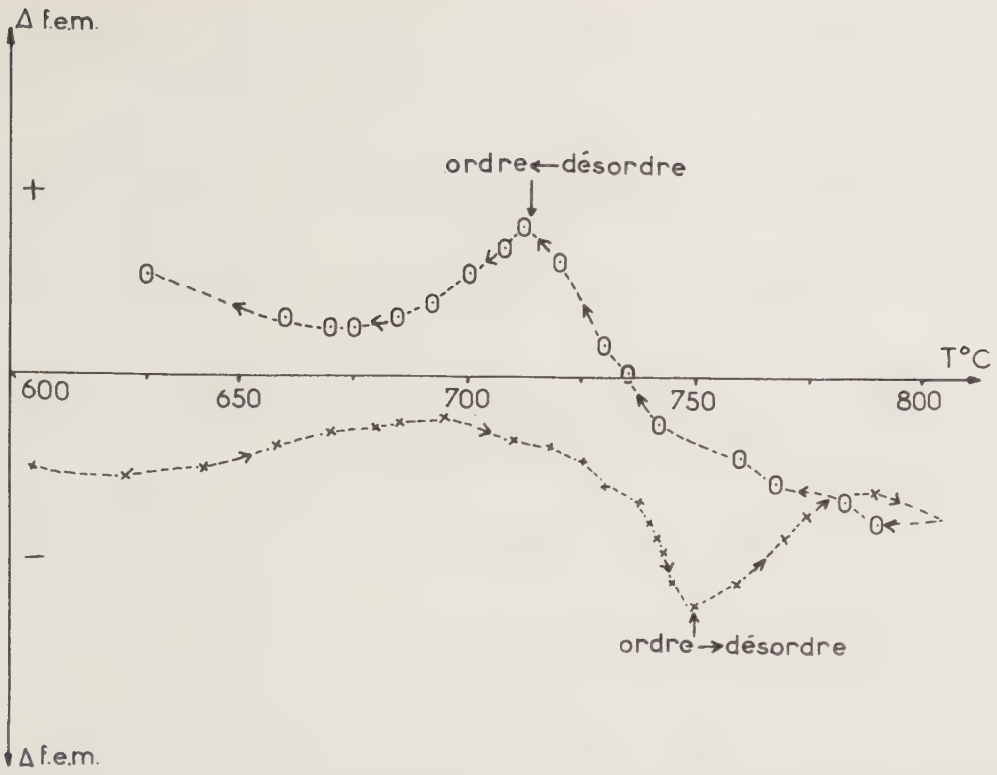


Figure 57 bis - Courbe d'analyse thermique différentielle relevée sur le composé :. Li^2O ; 5 Fe^2O^3.

IV.3.2 - La variation de l'énergie interne lors de la transformation ordre-désordre.

La variation de l'énergie de Coulomb interne ΔW_{od} due à la transition ordre-désordre a été calculée par de Boer, Van Santen etc. [58] et Verwey, Braun etc. [59] qui trouvent :

$$\Delta W_{od} = 0,712\ (q_1 - q_2)^2 . \frac{e^2}{a_o} \qquad (58)$$

avec $q_1 = 3$ (valence de Fe), $q_2 = 1$ (valence de Li), e = charge de l'électron et $a_o = 8,4$ (paramètre du réseau à la température de la transition ordre-désordre calculée en tenant compte du coefficient de dilatation). D'où :

$$\Delta W_{od} = 113\ K\ cal/mol\text{-}gr. \qquad (59)$$

Le calcul a été repris par C. Delorme [60] qui a utilisé une méthode développée par Bertaut [61]. C. Delorme trouve :

$$\Delta W_{od} = 115\ K\ cal/mol\text{-}gr. \qquad (60)$$

Cependant, ce calcul ne tient pas compte de la variation de l'énergie interne due à la dilatation pratiquement isotherme $\frac{\Delta l_t}{l}$ trouvée lors de l'étude de la dilatation thermique des composés Li_2O 5 ;(1-x) Fe_2O_3 à la température de transition. La valeur moyenne de $\frac{\Delta l_t}{l}$ est :

$$\frac{\Delta l_t}{l} = 285.10^{-6} \qquad (61)$$

Cette valeur est assez voisine de celle trouvée par E. Kato [21] : 320.10^{-6}. L'énergie de Coulomb, d'après Delorme [60] est :

$$W_t = -\frac{333}{a_o} M.\ K \text{ cal/mol-gr} \tag{62}$$

avec a_o = paramètre du réseau et M = constante de Madelung.

En admettant que :

$$\frac{\Delta l_t}{l} = \frac{\Delta a_o}{a_o} \tag{63}$$

la variation correspondante de l'énergie interne de Coulomb étant :

$$\left| \Delta W_t \right| = \left| W \right| \frac{\Delta a_o}{a_o} \tag{64}$$

il en résulte :

$$|\Delta W_t| = 1,47 \text{ K.cal/mol-gr.} \tag{65}$$

IV.4 - LA MAGNETOSTRICTION ISOTROPE D'ECHANGE (Cf. L. NEEL [32]) -

Bien que l'étude de la magnétostriction isotrope d'échange soit très délicate (cf. L. Néel [32]), une tentative de calcul sera faite.

Les essais de calcul de $W_{m.i.e}$ représentant le terme de l'énergie interne dû à la magnétostriction isotrope d'échange, sont basés sur des extrapolations et impliquent certaines hypothèses.

IV.4.1 - Essai de calcul de $W_{m.i.e}$ à partir de la déviation de la variation du paramètre du réseau par rapport à la loi de Végard.

L'extrapolation du § III.2.4 de $a_o = f(x)$ du système $(1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)\ x\ ZnO\ Fe_2O_3$ a conduit à attribuer à la magnétostriction isotrope d'échange une contraction de maille $\Delta a_o = 0,032$ Å. Avec $a_o = 8,334$ Å (cf. § III.2.2.), la relation (64) donne :

$$W_{m.i.e} = 19,8 \text{ K cal/mol-gr.} \tag{66}$$

Malheureusement la variation de $a_o = f(x)$ du système, $(1-x)\ Li_2O\,;5\ Fe_2O_3\ x\ Li_2O\,;5\ Al_2O_3$ ne permet pas de vérifier ce résultat.

IV.4.2 - Essai de calcul de $W_{m.i.e}$ à partir de l'anomalie de dilatation au-dessous du point de Curie.

La courbe de dilatation-type, figure 5 montre qu'entre le point de Curie ferrimagnétique et la température de transformation ordre-désordre, la dilatation est linéaire. La droite définie par le prolongement de cette portion linéaire de $\Delta l = f(T)$ permet de définir à la température ambiante une différence $\Delta l_{m.i.e.}$ Si $\Delta l_{m.i.e}$ était dû à la magnétostriction isotrope d'échange avec la valeur mesurée : $\frac{\Delta l_{m.i.e}}{l} = \frac{\Delta a_o}{a_o} = 3,9\ 10^{-3}$, la relation (64) donne :

$$W_{m.i.e} = 17 \text{ K cal/mol-gr.} \tag{67}$$

L'accord avec la valeur (66) est acceptable, mais néanmoins, suivant L. Néel [32] des réserves doivent être faites sur ces résultats dus à des extrapolations dont la validité n'est pas rigoureusement démontrée.

IV.5 - REMARQUES SUR LA DILATATION ET SUR LA CHALEUR SPECIFIQUE DE $Li_2O;5Fe_2O_3$ -

IV.5.1 - Les coefficients de dilatation (Cf. figure 5 et tableau 11, x = 0), $\alpha_o = 12,9.10^{-6}$ et $\alpha_a = 14,7.10^{-6}$, sont en bon accord avec ceux trouvés par E. Kato [21-II] : $\alpha_o = 12.10^{-6}$ et $\alpha_a = 14,4.10^{-6}$.

IV.5.2 - Il est surprenant de constater que le composé stoéchiométrique $Li_2O;5Fe_2O_3$ (x = 0) ne présente pas de boucle d'hystérésis (figure 5) dans la courbe de $\Delta l = f(T)$, apparaissant dans la zone de températures ordre-désordre. L'essai a été répété avec des échantillons recuits pendant 48 heures à 710°C, mais la boucle n'a pas été trouvée.

Par contre avec des composés comportant de légers excès ou défauts de Fe_2O_3, elle est très nette. Il serait souhaitable d'approfondir l'étude de cette question pour essayer de trouver une explication.

IV.5.3 - Les résultats (60) et (65) montrent qu'il faut s'attendre à une importante anomalie de chaleur spécifique entre 700 et 750°C. Il serait intéressant d'effectuer des mesures très précises de la chaleur spécifique et du coefficient de compressibilité en fonction de la température en vue d'une étude énergitique plus poussée, et pour établir une expression quantitative complétant la loi de Grüneisen (§ III.3.2. expression (25)).

IV.6 - CALCUL DES COEFFICIENTS DES CHAMPS MOLECULAIRES ET LE RAPPORT GYROMAGNETIQUE EFFICACE -

Il semble que la variété désordonnée du ferrite $Li_2O;5Fe_2O_3$ satisfait aux quatre conditions du § I.5.1. Par conséquent, il paraît logique d'appliquer les calculs de L. Néel [32] à cette matière.

Cependant, quoique le facteur gyromagnétique efficace soit très voisin de 2 : 1,998 ± 0,004 (§ III.5.9.1), une discussion serrée s'impose.

En effet, les relations (39) et (57) montrent que le facteur gyromagnétique efficace tel que défini et mesuré aux hyperfréquences est un terme complexe dépendant des moments magnétiques M_B et M_A et des rapports gyromagnétiques g_B et g_A correspondant aux sous-réseaux B et A, (à la température à laquelle est effectuée la mesure).

Les paramètres g_B et g_A tiennent compte de la contribution du moment magnétique orbital au moment magnétique total des sous réseaux B et A.

Le calcul de L. Néel [32] ayant été effectué dans le cas où g = 2, c'est-à-dire où la contribution du moment orbital est nulle, il n'est directement applicable qu'aux cas où :

$$g_A = g_B = 2 \tag{68}$$

ce qui entraîne, d'après 37 ou 39 :

$$g^o_{eff} = 2 \tag{69}$$

Mais, il faut remarquer que l'équation (69) n'entraîne pas nécessairement la relation (68). En effet, si g^o_{eff}, M_B et M_A sont connus, les relations (39) et (37) sont satisfaites avec une double infinité de valeurs de g_B et de g_A. Ceci est donc valable pour $g^o_{eff} = 2$.

IV.6.1. - Essai de détermination de g_B et de g_A du ferrite $Li_2O\ 5\ Fe_2O_3$ -

Lorsque $g^o_{eff} \neq 2$, $g_A \neq 2$ et $g_B \neq 2$, en posant : $g^o_{eff} = 2 + \varepsilon$, $g_A = 2 + \varepsilon_A$ et $g_B = 2 + \varepsilon_B$, la relation (57) donne, en négligeant les termes du second ordre en ε_A et en ε_B :

$$\varepsilon = \varepsilon_B \cdot \frac{M_B}{M} - \varepsilon_A \cdot \frac{M_A}{M}$$

La détermination de ε, de M_B, de M_A et de M à plusieurs températures permet alors de calculer ε_A et ε_B et de vérifier si ces paramètres sont indépendants de la température.

Cependant, des raisons matérielles n'ont pas permis d'adopter ce mode opératoire.

Une tentative de détermination de g_A et de g_B a été faite en faisant varier M, M_A et M_B par la substitution de faibles taux du groupe $\left(Li^{+}\frac{1}{2}\ Fe^{+++}\frac{1}{2}\right)$ par Z_n^{++} ou de Fe^{+++} par Al^{+++}.

Les calculs sont possibles si l'on admet que ces substitutions n'ont pas d'influence sensible sur les valeurs de g_A et de g_B et ils supposent la connaissance de M_B et de M_A.

Des mesures de g°_{eff} ont été effectuées avec le maximum de précision possible : $\pm 2\ 10^{-3}$ (§ III.5.7.). Les résultats sont donnés dans le tableau 39 :

Tableau 39

Cas	Composition	g_{eff} 9535 Mc	g_{eff} 3100 Mc	g°_{eff}	H_i (oe)	Observations
1	$Li_2O\ 5\ Fe_2O_3$	2,139	2,038	1,998	231	Cf. § III.5.9.1.
		2,145	2,024	1,975	272	nouvelle mesure
2	$\frac{0,8}{4}$ ($Li_2O\ 5\ Fe_2O_3$), 0,2 ($ZnO\ Fe_2O_3$)	2,172	2,022	1,963	335	Echantillon n° 1
		2,142	2,024	1,977	265	" 2
3	$\frac{0,6}{4}$($Li_2O\ 5\ Fe_2O_3$), 0,4 ($ZnO\ Fe_2O_3$)	2,137	2,042	2,003	207	" 1
		2,123	2,020	1,979	234	" 2
4	0,6875 ($Li_2O\ Fe_2O_3$) 0,3125 ($Li_2O\ 5\ Al_2O_3$)	2,252	2,043	1,965	435	

Ces résultats montrent que les différences entre les valeurs mesurées de g°_{eff} d'un même composé : $\pm\ 6.10^{-3}$ sont nettement supérieures à l'erreur de la mesure : $\pm\ 2.10^{-3}$. Cela peut être attribué à des hétérogénéités locales, aux dimensions des cristaux, intervenant surtout dans les mesures à $\lambda = 8$ mm où le diamètre des sphères de mesures devient très petit, etc.

Dans ces conditions, il ne peut être question dans le présent cas de calculer ε_A et ε_B mais simplement d'effectuer un calcul d'erreur. Il suffit alors d'estimer les valeurs de M_A et de M_B. La relation (70) appliquée aux cas 1, 2, 3 et 4 du tableau 39 donne approximativement :

$$\varepsilon_1 = 3,0\ \varepsilon_B - 2\ \varepsilon_A$$
$$\varepsilon_2 = 2,0\ \varepsilon_B - \varepsilon_A$$
$$\varepsilon_3 = 1,5\ \varepsilon_B - 0,5\ \varepsilon_A$$
$$\varepsilon_4 = 24\ \varepsilon_B - 24\ \varepsilon_B$$

Or, d'après le tableau 39, $\varepsilon_4 < 3,5\ 10^{-2}$, donc $\varepsilon_B - \varepsilon_A < 0,5\ 10^{-3}$. Or, le même tableau montre que ε_1, ε_2, et ε_3 peuvent être égalés à $0,015 \pm 0,015$. Dans ces conditions, il en résulte que :

$$\varepsilon_A \cong \varepsilon_B \cong 0,015 \pm 0,015. \qquad (72)$$

Autrement dit, les mesures effectuées donnent :

$$g_{eff} \cong g_A \cong g_B \cong 1,985 \pm 0,015 \qquad (73)$$

Donc, lorsque l'on prend, dans l'application de la théorie de L. Néel, $g_A = g_B = g = 2$, on commet une erreur inférieure à 1,5 % c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'erreur commise dans la mesure du moment à saturation. Il semble donc que celà autorise dans le cas particulier du ferrite de Lithium de prendre $g_A = g_B = g = 2$ pour effectuer le calcul ci-après.

IV.6.2 - Calcul des coefficients des champs moléculaires.

D'après la théorie de L. Néel [8], les coefficients des champs moléculaires définis par n, α et β (cf. § I.5.2.) sont déterminés à partir de la courbe de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique : $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température T avec $T > \vartheta_c$.

Une mesure de $\frac{1}{\chi} = f(T)$ sur le ferrite de Lithium correspondant à la série A_1 avec $x = 0$, (cf. § III.1.4.), a été effectuée très aimablement par R. Pauthenet et R. Aléonard. Les résultats

sont donnés dans le tableau 40 et la figure 58. Il y a lieu de remarquer que la courbe aux températures décroissantes à partir de 1 400°K ne coïncide pas avec la courbe obtenue aux températures croissantes. Les éléments manquent en vue d'une explication. Suivant le conseil de R. Pauthenet, seule la courbe correspondant aux températures croissantes, a été utilisée. Il semble que sur cette courbe apparaît une singularité vers 1 120°K, c'est-à-dire dans la zone de températures de transformation ordre-désordre. Cependant une vérification particulière serait souhaitable.

Pour la détermination des coefficients des champs moléculaires, la méthode décrite en détail par R. Aléonard [62] a été adoptée. Il sera simplement rappelé que :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_o} - \frac{\sigma'}{T - \vartheta'} \tag{74}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} - \gamma \frac{1}{\chi'_o} \tag{75}$$

Tableau 40

Poids moléculaire de $Li_{0,5}\ Fe_{2,5}\ O_4$ = 207,10.

Correction de diamagnétisme sous-jacent des ions = - 91.10^{-6} per molécule/gramme.

χ_M : susceptibilité paramagnétique par molécule/gramme.

T °K	$\frac{1}{\chi_M}$	Observations	T °K	$\frac{1}{\chi_M}$	Observations
1162	218,4	mesures par températures décroissantes	1400	246,1	mesures par températures décroissantes
1147	215,6		1387	246,1	
1135	213,0		1367	245,8	
1113	207,0		1350	244,1	
1096	202,4		1328	241,8	
1052	185,0		1307	238,7	
1043	180,2		1284	233,4	
936	54,7		1265	229,7	
961	96,7		1244	226,8	
			1218	222,8	
935	48,5	mesures par températures croissantes	1196	220,0	
955	83,5		1175	216,9	
972	108,4		1154	213,9	
993	133,2		1130	210,3	
994	133,8		1107	206,2	
1013	152,6		1084	201,6	
1036	175,9		1064	197,0	
1054	185,0		1040	189,1	
1076	194,7		1019	181,3	
1104	204,7		996	169,8	
1137	213,7		977	149,0	
1156	217,7		954	121,8	
1179	222,2		926	60,9	
1210	226,6		899	8,0	
1239	230,8				
1274	235,2				
1330	240,7				
1400	245,8				

$$\vartheta = \frac{\vartheta'}{1 + \gamma \vartheta'} \tag{76}$$

$$\frac{1}{\chi_o} = \frac{1}{\chi'_o} + 2\ \gamma\ \sigma' \tag{77}$$

$$\sigma = \sigma' (1 - 3\ \gamma\ \vartheta') \tag{78}$$

D'où :

$$\alpha = \frac{-\rho + \mu\left|(\lambda+\mu) + 2\tau\right|}{\rho + \tau(\lambda - \mu)} \tag{79}$$

$$\beta = \frac{-\rho + \lambda\left|(\lambda+\mu) - 2\tau\right|}{\rho + \tau(\lambda - \mu)} \tag{80}$$

Avec :

$$\lambda = \frac{\eta\,(\sigma\,\lambda\mu C)^{\frac{1}{2}}}{\vartheta} \qquad (\eta = \pm 1) \tag{81}$$

$$\rho = \lambda\mu\left|\frac{1}{\chi_o}\,\frac{C}{\vartheta} + 1\right| \tag{82}$$

Seule, la solution correspondant à $\alpha < 0$ est retenue d'où le signe de η. Le coefficient n est calculé à partir de l'une des trois relations donnant $\frac{1}{\chi_o}$, σ ou ϑ : par exemple :

$$\frac{1}{\chi_o} = \frac{n}{(X+\mu)^2}\,(2\,\lambda\,\mu - \lambda^2\,\alpha - \mu^2\,\beta) \tag{83}$$

Dans le cas présent, en rapportant le calcul à une molécule-gramme, $\lambda = 1$, $\mu = 1,5$, $C = 4,377 \times 2,5 = 10,94$. Les résultats sont donnés dans le tableau 41.

Tableau 41

$\frac{1}{C'}$	$\frac{1}{\chi_o'}$	σ'	ϑ'	γ	$\frac{1}{\chi_o}$	σ	ϑ	n	α	β
$2,910^{-2}$	229,4	$1,104\ 10^4$	903	$-2,7210^{-4}$	223,3	$1,817\ 10^4$	1197	349	- 0,459	- 0,240

La valeur de $\frac{1}{C'}$ a été contrôlée en calculant les valeurs de $\frac{1}{\chi_m}$. Les points calculés ont été portés sur la figure 58 (points entourés de cercles).

IV.6.3 - Calcul de la courbe du moment σ en fonction de la température.

La méthode du calcul est donnée par L. Néel ([8], appendice 1). Son application est rendue plus aisée grâce à la table des fonctions de Brillouin $B_{(\frac{5}{2})}(x)$ en fonction de x de J.S. Smart donnée par G.T. Rado [63]. La température T est corrigée pour tenir compte du coefficient de température γ suivant l'expression donnée par R. Pauthenet [40] :

$$T = \frac{1}{\dfrac{R\,v}{M_o^2\,n\,(B\,\mu + \lambda\,\varphi)\,B_j(v)} - \gamma}$$

où n est donné à 0 °K, v la variable de Langevin des sites B et B_j la fonction de Brillouin (dans le présent cas $j = \frac{5}{2}$) et M_o le moment à 0 °K d'un ion-gr. de Fe^{+++}. Le calcul ci-après a été effectué pour le moment par gramme :

Tableau 42

T °K	0	316	397	594	792	888
σ calculé	67,4	61,0	56,3	43,2	26,6	15,0
σ mesuré	68,15	58,9	55,1	41,7	27,2	14,4

La figure 59 donne la courbe du moment σ mesuré en fonction de la température. Les points calculés ont été entourés d'un cercle.

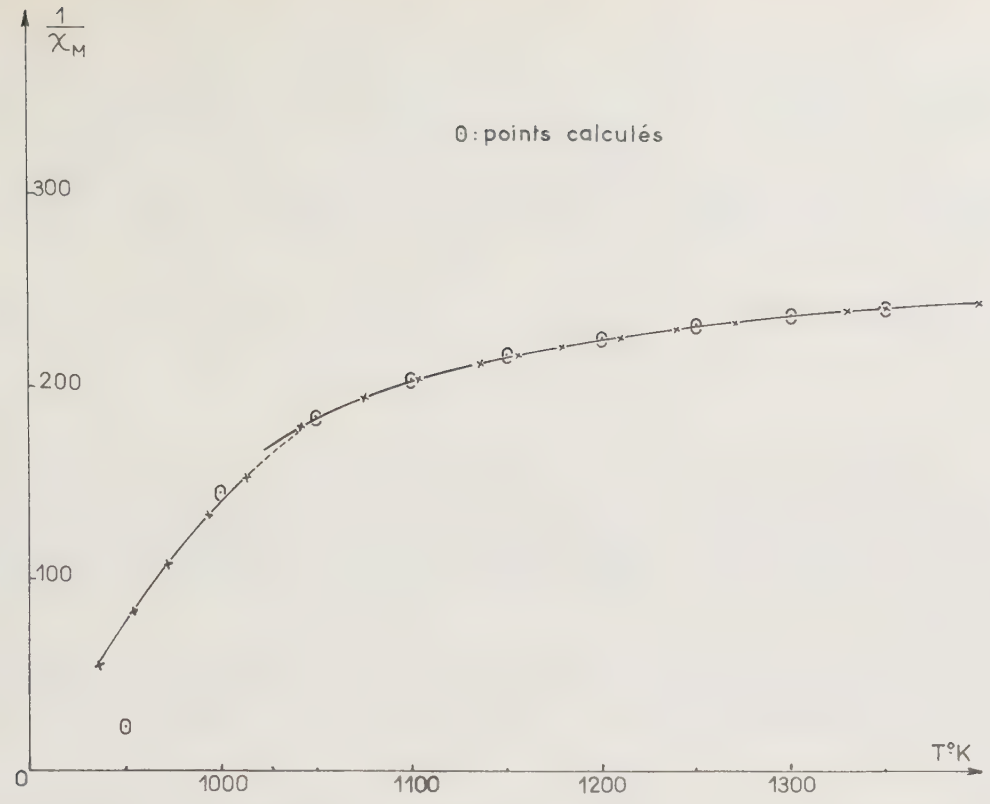


Figure 58 - Inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température relevée sur le composé Li^2O ; 5 Fe_2O_3.

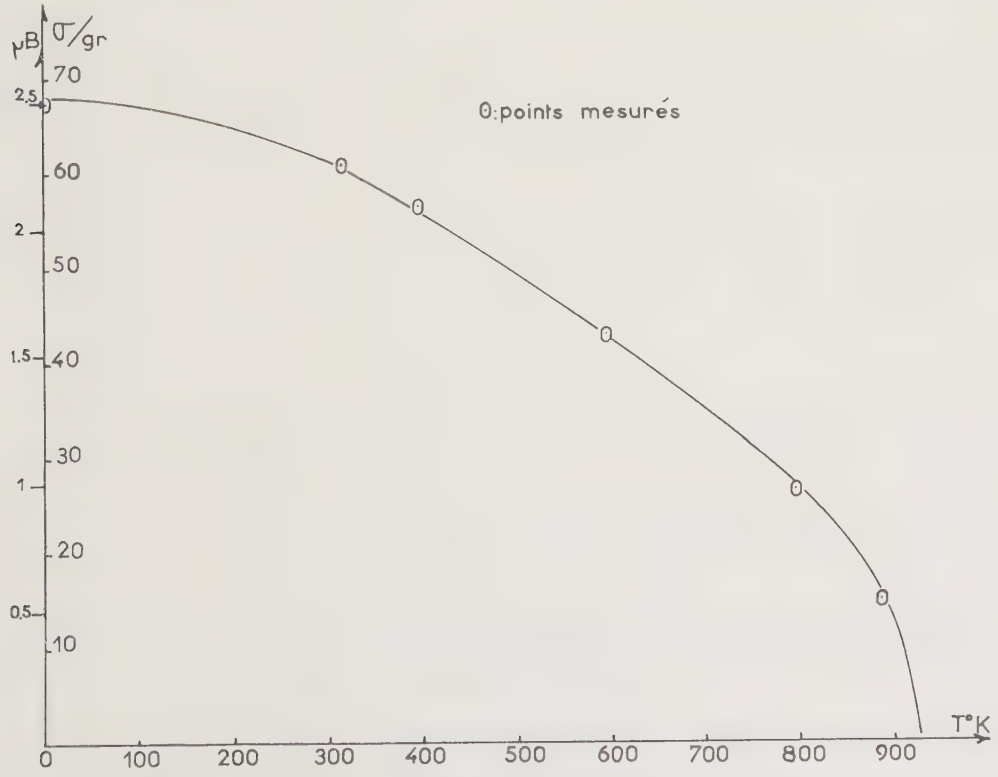


Figure 59 - Courbe des moments à saturation de la température relevés sur le composé Li^2O ; 5 Fe^2O^3 et points calculés.

Remarque.

G.T. Rado [63] propose de calculer les coefficients des champs moléculaires à partir de la courbe du moment ferrimagnétique en fonction de la température. La méthode suppose $|\alpha| \ll 1$ et $|\beta| \ll 1$, ce qui n'est pas le cas. La valeur de n est déterminée au point de Curie.

Pour les ferrites de Lithium, cet auteur trouve $n = 263$, $\alpha = -0,54$ et $\beta = -0,22$, sans tenir compte du coefficient γ. Cette valeur de n est en accord avec celle trouvée dans le présent travail en tenant compte de γ et en prenant $T = 905\ ^{\circ}K$, ce qui est bien le point de Curie donné par G.T. Rado.

IV.7 - LES COMPOSES MIXTES -

$$B : (1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O ; 5\ Fe_2O_3),\ x\ (ZnO,\ Fe_2O_3)\ ;$$

et :

$$C : (1-x)\ (Li_2O ; 5 Fe_2O_3),\ x\ (Li_2O\ ;\ 5\ Al_2O_3).$$

Les points de détail concernant l'étude de ces composés ont été discutés dans les chapitres précédents. Il y a simplement lieu de signaler que la disparition des raies de surstructure dans les composés (B) mentionnés dans le § III.2.3. confirme les remarques faites par E.W. Gorter [5] et G. Delorme [60].

D'autre part, la difficulté rencontrée dans la détermination des points de Curie des composés B lorsque x croît est en tout point semblable à celle rencontrée et commentée par R. Pauthenet [40] au cours de l'étude des composés du type $(1-x)\ (NiO, Fe_2O_3),\ x\ (ZnO,\ Fe_2O_3)$.

CONCLUSIONS

La recherche bibliographique a montré que beaucoup de lacunes subsistaient dans la connaissance des propriétés des ferrospinelles comprenant l'ion Li .

En outre, des différences considérables apparaissaient entre la plupart des valeurs données par divers auteurs.

Dans ce travail, de nouvelles mesures suivies de discussions ont été faites sur les propriétés pour lesquelles des désaccords existaient et beaucoup de lacunes ont été comblées.

Afin de bien préciser la portée des résultats, les conditions de préparation des composés, les méthodes, appareillages et conditions de mesures ont été soigneusement décrits.

Le composé $Li_2O ; 5Fe_2O_3$ ne paraît admettre en solution solide aucun excès sensible de Fe_2O_3 ni de Li_2O.

Il a été confirmé que le paramètre de réseau $a_o = 8,33$ Å.

L'étude dilatométrique a permis de situer l'anomalie attribuée à la transformation ordre-désordre vers 725 °C, et de trouver deux autres anomalies pouvant être d'origine magnétique.

L'anomalie de dilatation à la transition ordre-désordre correspond à une variation d'énergie interne $|\Delta W_t| = 1,47$ K cal/mol-gr. Une tentative de calcul de l'énergie due à la magnétostriction isotrope d'échange (à 300 °K) a été effectuée.

L'étude du moment magnétique à saturation extrapolé à 0 °K, en fonction de la température de préparation, a montré qu'il est possible de réaliser des échantillons dont le moment est de 2,5 magnetons de Bohr. Dans les conditions adoptées au cours de ce travail, cette température est voisine de 1 100°C.

En faisant varier la température de préparation le moment peut prendre des valeurs inférieures ou supérieures à 2,5, soit parce que la réaction n'est pas complète, soit parce qu'une décomposition peut intervenir. La répartition des ions Li et Fe pourrait également être en cause tout au moins en partie. Le point de Curie mesuré avec un champ de 7000 oersteds est 920°K et, extrapolé vers le champ de mesure nul : 905 °K.

La valeur du rapport gyromagnétique efficace ou effectif [46] g_{eff} a été mesurée aux hyperfréquences et déterminée à l'aide de la relation d'Okamura. La mesure considérée ici comme la plus précise donne :

$$g_{eff} = 1,998 \pm 0,004.$$

Cependant, la valeur de g_{eff} dépend de l'échantillon.

Les valeurs des facteurs gyromagnétiques g_A et g_B des sous-réseaux A et B ont été déterminés avec une précision de l'ordre de 1 %. Il a été montré qu'il était légitime de prendre $g_A \cong g_B \cong g \cong 2$.

Les coefficients des champs moléculaires ont été calculés : $n = 349$, $\alpha = -0,459$, $\beta = -0,240$ et $\gamma = -2,72.10^{-4}$. La courbe de $\sigma = f(T)$ a été calculée. Les points calculés coïncident avec la courbe expérimentale à mieux que les erreurs de mesure près.

Il s'ensuit que ce travail donne la possibilité de préparer une ferrospinelle de Lithium parfaitement inverse et qui, dans sa variété désordonnée, satisfait exactement aux hypothèses de base posées par L. Néel dans sa théorie du ferrimagnétisme. C'est le seul exemple connu de ferrite magnétique et strictement inverse ayant cette propriété.

La mesure des paramètres des réseaux du composé : $(1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O ; 5\ Fe_2O_3)$, $x\ (ZnO ; Fe_2O_3)$ montre que la loi de Végard n'est pas suivie. Cette anomalie est attribuée au magnétisme. Pour $x > 0$ aucune raie de surstructure n'a pu être observée lors de ces mesures.

L'étude dilatométrique a montré que pour les composés réalisés au cours de ce travail l'anomalie due à la transformation ordre-désordre n'apparaissait plus pour $x > 0$.

La température de l'anomalie attribuée au magnétisme suit d'assez près la variation du point de Curie.

Pour $x < 0,2$, la variation du moment à saturation est linéaire et en accord quantitatif avec la théorie de L. Néel, en admettant que les ions Zn^{++} occupent exclusivement les sites tétraèdriques. Pour $x > 0,2$, la variation du moment est explicable qualitativement par la théorie de L. Néel. Là aussi, le rapport gyromagnétique effectif est voisin de 2, ce qui légitime l'application directe des calculs de L. Néel.

En ce qui concerne le cas des composés $(1-x)\ (Li_2O\ ;5\ Fe_2O_3)$, $x\ (Li_2O\ ;5\ Al_2O_3)$, la mesure des paramètres des réseaux donne des valeurs qui ne vérifient pas la loi de Végard. Là aussi, l'anomalie est attribuée au magnétisme. Des anomalies attribuées au magnétisme ont également été observées dans l'étude dilatométrique. Au cours de cette étude a été trouvée une anomalie particulière dans la variation des coefficients de dilatation en fonction de x au-dessus de 700 °C.

L'étude des moments magnétiques a permis de retrouver un point de compensation du moment en fonction de x proche de la valeur théorique $x = 0,2$ supposant que tous les ions Al^{+++} se logent dans les sites B. Cependant, l'écart de ce point de compensation par rapport à $x = 0,2$ indique qu'une faible proportion d'ions Al^{+++} occupent les sites A. Il a été prouvé que le recuit tend à diminuer cette proportion et la trempe à l'accroître.

Les valeurs des rapports gyromagnétiques efficaces g_{eff} sont, voisins de 2, jusqu'au voisinage du point de compensation, ce qui a permis de conclure que le rapport gyromagnétique efficace des ions Fe^{+++} des sites A est très voisin de celui des ions Fe^{+++} des sites B, donc tous les deux très voisins de 2, ce qui confirme que ces ferrites sont conformes aux hypothèses de la théorie de L. Néel.

Ce travail a permis de progresser dans la connaissance des ferrospinelles comprenant l'ion Li^+ et sur des problèmes annexes, comme les mesures. Il serait intéressant de poursuivre et de perfectionner en général l'étude théorique et expérimentale de la dilatation et des anomalies attribuées au magnétisme. Il serait également souhaitable d'améliorer d'un ou de deux ordres de grandeurs la précision des mesures du rapport gyromagnétique efficace, tout en utilisant la relation d'Okamura et en procédant à l'extrapolation pour le diamètre nul des sphères de mesures.

Dans le système $(1-x)\ \frac{1}{4}\ (Li_2O\ 5\ Fe_2O_3)\ x\ (ZnO\ Fe_2O_3)$ il y aurait lieu de se pencher sur le problème de la disparition de la surstructure et sur la forme des courbes $\sigma = f(T)$ au voisinage des points de Curie.

En ce qui concerne le système $(1-x)\ (Li_2O\ ;5\ Fe_2O_3)$, $x\ (Li_2O\ ;5\ Al_2O_3)$, il y aurait lieu d'effectuer la mesure des moments à saturation à des températures plus basses que 78 °K, d'essayer d'améliorer l'homogénéité pour $x > 0,4$ des composés et d'étudier de plus près encore du point de compensation, la valeur de g°_{eff}.

Les mesures de susceptibilité paramagnétiques sur ces composés seraient d'un grand intérêt, car elles permettraient des applications numériques intéressantes grâce à la théorie de L. Néel.

Enfin, il serait souhaitable de déterminer, pour tous ces composés, les valeurs des constantes d'anisotropie et d'étudier la magnétostriction.

BIBLIOGRAPHIE

I - GENERALITES -

[1] S. HILPERT - "Genetische und Konstitutive Zusammenhänge un die magnet. Eigenschaften bei Ferriten und Eisenoxyden". Ber. Dt. Chem. Ges. 42 p. 2248 - 2261 (1909).

[2] S. L. BLUM, M. ZLOTNIK, J. E. ZNEIMER - Bibliographie Ceramic Industry : Avril 1957 p. 173 - 182, Juillet, Août, Septembre, etc. 1956.

[3] W.H. BRAGG - Nature 95, 566 1915 et PHIL. MAG. 30, 305 - 315 (1915).

[4] HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 37ème Edition 1955-1956 - Chemical Rubber Publishing C°.

[5] E.W. GORTER - Thèse Université de LEYDE - Juin 1954, publiée dans Phil. Res. Rep. 9 (1954).

[5 bis] E.W. GORTER - "Some Properties of Ferrites in connection with their Chemistry" - P.I.R.E. p. 1945 - 1973 (1955).

[6] T.F.W. BARTH et E. POSNJAK - "Spinel structures with and without atom equipoints, Z. Kristallogr. 325 - 341 (1932).

[7] A. SERRES - C.R. 188 - 1239 (1929). (Acad. Sci).

[8] L. NEEL - "Propriétés magnétiques des ferrites : ferromagnétisme et antiferromagnetisme" - Annales Phys. 12ème série vol. 3 p. 137 - 268 - Mars, Avril 1948.

[9] Y. YAFFET et C. KITTEL - Phys. Rev. Vol. 87 N 2, p. 290 - 294 (1952).

[10] C. GUILLAUD - "Propriétés magnétiques des ferrites" - J. Phys. Rad. 512, p. 239-248, Mars 1951.

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FERRITES COMPRENANT L'ION Li^+ -

[11] E. POSNJAK et T.F.W. BARTH - "A new type of fine structure Li_2O, Fe_2O_3" - Phys. Rev. 38, p. 2234 - 39 (1931).

[12] E. KORDES - Z. KRYST. 32, 130 (1935).

[13] A. HOFFMANN - "Crystal Chemistry of Lithium ferrites" - Naturwiss. 26, 431, (1938).

[14] R. COLLONGUES et G. CHAUDRON - "Sur la préparation des ferrites de Lithium" C.R. 231, N 2, p. 142 - 145 (1950).

[15] F. BARBLAN - "Structures ordonnées et désordonnées des ferrites" - Schweiz. Mineralog. Petrogr. Mitt. 23, 295 - 352.

et F. BARBLAN, E. BRANDENBURYER, et P.N. NIGGLI - "Chimie cristalline de Fe_2O_3 et de TiO_2 et de leurs composés alcalins" - Helv. Chim. Acta. 27, 88 - 96 (1944).

[16] R. COLLONGUES - Thèse Paris 1955.

[17] R. COLLONGUES - C.R. 241 - 1577 (1955). (Acad. Sci).

[18] R. COLLONGUES - Bull. Soc. Chim. France 261 (1957).

[19] KING - Journ. Amer. Chem. Soc. 77 - 3189 (1955).

[20] DODERO et DEPORTES - C.R. Ac. Sc. 242 - 2939 (1956).

[21] EIZO KATO - "Phase transition of Li_2O, Fe_2O_3 System" - Bull. Chem. Soc. Japan 31 (1958).

I. Phase transition of Li_2O - Fe_2O_3 System. 1. Thermal and electric properties of Lithium ferrite $Li\,FeO_2$, pp. 108 - 112.

II. Phase transition of $Li_2O\ Fe_2O_3$ system. 2 Thermal and electric properties of Lithium ferrospinel $Li\,Fe_5O_8$, pp. 113 - 117.

[22] S. HILPERT et A. WILLE - "Zusammenhänge zwischen Ferromagnetismus und aufbau der Ferrite" - Z. Phys. Chem. (B) 18, p. 291-315 (1932).

[23] P.B. BRAUN - Nature : 170, 123 (1952).

[24] E. KORDES et E. ROTTIG - Z. Anorg-Allgem. Chem. 264, 34 (1951).

[25] I. BEHAR - C.R. 242, 2465 (1956).

[26] F.A. MILES - "Ferromagnetic resonance in ferrites" Nature July 24 (1954).

[27] R. HILPERT, A. HOFFMANN et F. HUCH - Ber. 72 B 848 (1939).

[28] R.S. WEISZ - "Ferromagnetic spinels using Lithium" - Ceramic Industry - p.130-134 Avril 1952 et p. 76-79, Mai 1952.

[29] N. BLOEMBERGEN - "Magnetic Resonance in Ferrites" - P.I.R.E. p.1259-1269, Octobre 1956.

[30] G.T. RADO - "Magnetic Spectra of Ferrites" - Rev. of Mod. Phys. V. 23 N 1 p. 80-89 (1953).

III - ETUDE DES PARAMETRES DES RESEAUX -

[31] J.A. SMOLENSKI - Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Phys. T XVI, pp. 728-738 - N 6 (1952).

[32] L. NEEL - "Structure cristalline et Propriétés Magnétiques" - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. LXXVII. p.257-74 (1954).

IV - ETUDE DE LA DILATATION ET DE LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE -

[33] C. ZWIKKER - "Physical properties of Solid Materials" - Pergamon Press. London & New-York 2ème ed. (1955).

[34] Y. ROCARD - "Thermodynamique" - Masson & Ed. 1952.

[35] J. FRENKEL - "Introduction à la théorie des métaux" 2ème Ed. Goc. Izd. Techn. Theor. Litterat. Moscou 1950.

[36] C. KITTEL - "Introduction à la Physique de l'Etat Solide". Trad. par E.L. Huguenen et R. Popoular (Ed. Dunod Paris 1958).

[37] L. GUTTMAN - "Order - Disorder Phenomena in Metals". - Solid State Physics. Ed. F. Seitz, D. Turnbull. Vol. 3. Acad. Press. Inc. Publ. New-York (1956).

[38] R.C. EVANS - "Chimie et Structure cristalline". Traduit par J. Bardolle (Ed. Dunod Paris 1954).

V. ETUDE DES MOMENTS DE SATURATION ET DES POINTS DE CURIE -

[39] P. WEISS et R. FORRER - "La saturation absolue des ferromagnétiques et lois d'approche en fonction du champ et de la température". - Ann. Phys. 10ème Série T. 12. Novembre 1929.

[40] R. PAUTHENET - "Aimantation spontanée des ferrites" - Thèse Grenoble - 17 Mars (1951).

[41] R.M. BOZORTH - "Ferromagnetism" - D. Van Nostrand C° Inc. New-York (1951).

[42] R. BECKER et W. DÖRING - "Ferromagnetismus" - Berlin - (1939).

VI - RESONANCE GYROMAGNETIQUE -

[43] J.H.E. GRIFFITH - "Anomalous high frequency resistance of ferromagnetic metals" 150, 670-1, 805, (1946).

[44] R.K. WANGNESS - "Sublattice effect in magnetic resonance" - Phys. Rew. Vol. 91 N 5, p.1085-1089 - 1 Sept. 1953.

[45] B. DREYFUS - "Etude des solutions des équations de résonance ferrimagnetique" C.R. Acad. Sc. 241, N 19, p. 1270-72 - Nov. 1955.

[46] P. PAULEVE - "Résonance magnétique des ferrites à température de compensation". Thèse Grenoble 19 Oct. 1957 ou Annales des Telecom. T. 23 N 11-12, p.311-324 Nov. - Déc. 1958 et T. 14, n° 1-2, p.2-20 Janv. Fév. 1959.

[47] T. OKAMURA, Y. TORIZUKA et Y. KOJIMA - Phys. Rew. 88 1425 - (1952).

[48] C. KITTEL - "On the Theory of Ferrimagnetic Resonance Absorption" - Phys. Rev. Vol. 73 - N 3 - Janvier 15 (1948).

[49] W.L. BOND - Rev. Sci. Inst. 22 - 344-345 (1956).

[50] H.G. BELJERS - "Determination of the Gyromagnetic ratio and the Magnetic damping coefficient of ferrites" - Philips Res. Rep. 13, 10-16 (1958).

[51] G.G. MONTGOMERY - "Technique de mesures en micro-ondes", p. 354 - Ed. Chiron.

[52] P. GRIVET - "Méthodes radioélectriques de la résonance paramagnétique" - Cahiers de Phys. p. 20-58 - Janvier 1956.

[53] P. GRIVET - "Regards sur le développement de la résonance nucléaire en France et sur les progrès récents des méthodes aux U.S.A." Archives des Sciences, Vol. 9. Fasc. special, p. 239-262 (1956).

[54] P. GRIVET - "Mesures Physiques basées sur les techniques radioélectriques - Mesure radioélectrique des champs magnétiques". Rev. Génér. d'Electricité, p.365-384 - Juillet 1958.

[55] G.C. LOWE - "Measurement of magnetic fields by nuclear resonance" - Electronic Engeneering, p.138 - 140 - Mars 1959.

[56] W.V. SMITH, J. OVERMEYER, B.A. CALHOUN - J.B.M. Journal, p. 153-162 - Avril 1959.

[57] J.E. PIPPIN and C.L. HOGAN - I.R.E. Transactions ou Microwave Theory and Techniques, Vol. MTT - 6, N 1 p. 77-82 - Janvier 1958.

DISCUSSION DES RESULTATS -

[58] F. de BOER, J.H. VAN SANTEN, E.J.W. VERWEY - "The Jour. of. Chem. Phys. Vol. 18 - pp. 1032 - 1034 - Aug. 1950.

[59] E.J.W. VERWEY, P.B. BRAUN, E.W. GORTER, F.C. ROMEJN, J.H. VAN SANTEN - Z. Phys. Chem. 198, 6, 1951.

[60] C. DELORME - Thèse université de Grenoble n° d'ordre 78, soutenue le 27.10.1956.

[61] F. BERTAUT - J. Phys. Rad. Fr. 13, 499, 1952.

[62] R. ALEONARD - J. Phys. Chem. Solids, Vol. 15, pp. 167-182 - 1960. Grande Bretagne, Pergamon Press.

[63] G.T. RADO - Jour. of Appl. Phys. Vol. 31 N 1, pp. 62-68 - January 1960.

Nota.

Les tableaux groupant les résultats des mesures des moments à saturation à diverses températures n'ont pas été imprimés.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

OBTENTION DES TEMPERATURES "NEGATIVES"

Vu et approuvé
Paris, le 24 mai 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt legal n° 34 — 1963